

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН
академик РАН

А.Ю.Цивадзе

« 30 » сентября 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

НА ДИССЕРТАЦИЮ ДАВЫДОВА ВАЛЕРИЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА
«ПОЛИМЕРИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀:
СИНТЕЗ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ»,
представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности
02.00.04 – физическая химия.

Характерной особенностью научного развития является непрерывность процессов создания новых технологий и материалов, которые и обеспечивают технологические прорывы в различных областях человеческой деятельности. Однако очевидно, что создание новых функциональных материалов принципиально невозможно без фундаментальных знаний о природе физико-химических превращений, приводящих к формированию новых материалов, знаний о характере эволюции структуры и свойств исследуемых систем в условиях разного рода внешних воздействий.

Открытия фуллеренов, нанотрубок, сферических луковичеподобных наночастиц, графена и других форм углерода, ставшие ярчайшими событиями в химии и физике последних десятилетий, показали, что довольно многочисленные известные ранее модификации углерода (графит, алмаз, различные аморфные состояния) отнюдь не исчерпывают всего возможного многообразия форм существования этого уникального химического элемента, возникающего благодаря удивительной пластичности sp -, sp^2 - и sp^3 -гибридизованных состояний атомов углерода. Эти открытия стимулировали дальнейшую разработку методов создания новых углеродных материалов и всесторонние исследования их механических и физико-химических свойств. Раскрытие возможного технологического потенциала подобных материалов является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения.

Диссертационная работа Давыдова Валерия Александровича «Полимеризованные состояния высокого давления фуллерена C₆₀: синтез, идентификация и исследование свойств» представляет комплексное исследование твердофазных превращений систем на основе C₆₀ при высоких статических давлениях и свойств различных углеродных состояний, образующихся в результате такого рода превращений. Основными задачами исследования являлись: I) изучение превращений фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах в условиях гидростатического, квазигидростатического сжатия, а также в

условиях комбинированного воздействия на системы на основе C_{60} высоких давлений и сдвиговых деформаций, высоких давлений и лазерного облучения; II) определение p - T диаграммы существования молекулярных, полимолекулярных и атомных углеродных состояний, образующихся в результате обработки фуллерита C_{60} в широкой области практически используемых давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К; III) развитие методов синтеза кристаллических полимерных фаз C_{60} ; IV) определение подлинно индивидуальных свойств различных полимеризованных состояний высокого давления C_{60} . Диссертация состоит из введения, 9 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 361 наименований и приложения. Работа содержит 352 страницы, 140 рисунков и 35 таблиц.

Первая глава диссертации посвящена анализу существующих систем классификации известных аллотропных форм углерода и краткому обзору литературных данных по свойствам собственно молекулы фуллерена C_{60} , конденсированных фаз C_{60} и их поведению при высоких давлениях. При этом показано, что образующиеся в результате индуцируемых давлением превращений полимеризованные состояния C_{60} могут быть выделены в отдельный класс углеродных соединений, относящихся к "смешанным промежуточным формам углерода".

Во второй главе представлены методики и аппаратура исследований при высоких давлениях, а также использованные в работе методы изучения углеродных материалов, полученных в диссертации в результате различных вариантов превращений систем на основе C_{60} под давлением.

Третья глава представляет результаты *in situ* изучения превращений фуллерита C_{60} при высоких давлениях и высоких сдвиговых деформациях с использованием оптических сдвиговых камер с алмазными наковальнями и *ex situ* исследований превращений фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах с использованием объемных камер высокого давления типа "Максим", "Чечевица", "Тороид" и других. *In situ* изучение поведения фуллерита C_{60} в условиях высоких сдвиговых деформаций при комнатной температуре и давлениях до 40 ГПа выявили три ступенчатые аномалии в распределении давления в камере, которые свидетельствовали о наличии структурных фазовых превращений между мономерными, мономерными и полимерными фазами и между различными полимеризованными состояниями C_{60} . При этом впервые было отмечено образование 3D полимеризованных состояний C_{60} с твердостью не уступающей твердости алмаза.

Результатом *ex situ* исследований превращений фуллерита C_{60} при высоких давлениях и температурах стали идентификация разных типов состояний углерода, образующихся на базе фуллерита при различных давлениях и температурах и построение обобщенной p - T диаграммы продуктов обработки фуллерита C_{60} в условиях квазигидростатического сжатия в области давлений до 15 ГПа и температур до 2200 К. В работе показано, что в зависимости от p , T параметров обработки продукты превращений могут представлять собой как чисто молекулярные, полимолекулярные, так и разнообразные атомные состояния углеродной системы, включая алмаз. При этом установлено, что полимеризация C_{60} может протекать с образованием как упорядоченных кристаллических полимерных фаз C_{60} , представляющих, как правило, упаковки 1D и 2D полимерных молекул C_{60} конечного размера, относящихся, согласно теории полимеров, к

золь-фракциям, так и разупорядоченных полимеризованных состояний C_{60} , среди которых выделяются 3D полимерные структуры на основе бесконечных сеток углерод-углеродных химических связей, формирующих, так называемые, гель-фракции. В углеродной системе образование протяженных трехмерных сеток ковалентно связанных атомов привлекает особое внимание, поскольку структуры такого рода формируют отдельный класс сверхтвердых углеродных материалов. Полученные данные позволили провести оценку положений линий золь-гель переходов в системе на основе C_{60} .

Четвертая глава посвящена изучению кинетики индуцируемой давлением твердофазной димеризации C_{60} , протекающей за счет реакции (2+2) циклоприсоединения. Автору удалось впервые осуществить прямое экспериментальное изучение кинетики димеризации C_{60} в условиях двух (ГЦК и ПК) фаз фуллерита C_{60} . Работа проведена методами колебательной спектроскопии на базе сравнительного изучения ИК и КР спектров собственно фуллерита C_{60} и продуктов его обработки при различных давлениях температурах и временах изотермической выдержки. В результате анализа расчетных ИК и КР спектров димерных молекул $(C_{60})_2$ и спектров углеродных материалов, полученных при давлениях 1.2–8.0 ГПа в области умеренных температур 293–723 К, был установлен сам факт образования димерных молекул $(C_{60})_2$ в процессах твердофазных превращений мономерных фаз C_{60} и определены положения наиболее ярких характеристических линий этих молекул в ИК и КР спектрах. В дальнейшем, выбрав в качестве аналитической линии молекулы $(C_{60})_2$ линию ИК спектра при 796 см^{-1} , было выполнено изучение кинетики димеризации при различных давлениях и температурах. Наиболее детально процессы димеризации исследованы при давлении 1.5 ГПа, при котором определено значение энергии активации реакции твердофазной димеризации C_{60} . Проведенные исследования показали, что процессы полимеризации C_{60} при высоких давлениях не приводят к образованию чистых димерных фаз C_{60} , поскольку димеризованные состояния оказываются не конечным, но промежуточным продуктом индуцируемых давлением превращений фуллерита. При достижении содержания димерных молекул ~80–85% мол., в образцах начинают развиваться процессы полимеризации димерных молекул, приводящие к образованию состояний системы с повышенными степенями полимеризации на базе одномерных, двумерных и трехмерных, в зависимости от p , T параметров обработки, полимеров C_{60} . Вместе с тем в работе рассмотрены гипотетические структурные модели чистых димерных фаз C_{60} и реально полученных димеризованных состояний.

Пятая глава представляет результаты исследований, связанных с развитием методов синтеза, идентификацией и определением структуры кристаллических полимерных фаз C_{60} . В работе проведено наиболее полное систематическое изучение кинетики образования орторомбической (O), тетрагональной (T) и ромбоэдрической (R) полимерных фаз C_{60} при различных давлениях и температурах, позволившее разработать методы синтеза однофазных поликристаллических, а затем и монокристаллических образцов O, T, R полимерных фаз C_{60} . В результате автору удалось решить проблему синтеза практически чистых образцов кристаллических полимерных фаз C_{60} и провести исследование подлинно индивидуальных свойств этих фаз. Результатом работы стал пересмотр данных по структуре, колебательным свойствам и термодинамическим характеристикам, полученных другими исследовательскими группами, в работах которых

в качестве О, Т, R фаз C_{60} , как правило, использовались не чистые образцы этих фаз, а смеси различных полимерных фаз, зачастую неопределенного фракционного состава.

В работе впервые показана особая роль явления "ориентационной" политипии для различных кристаллических полимерных фаз C_{60} , вследствие которого появляется возможность существования нескольких энергетически не эквивалентных вариантов упаковок одинаковых молекул полифуллеренов, отличающихся пространственной ориентацией структурообразующих единиц. Анализ зависимостей энергий кристаллических упаковок линейных и двумерных полимеров C_{60} от угла поворота полимерного фрагмента, выполненный с помощью программ расчета молекулярных упаковок (PMС) и сравнения кристаллических структур (CRYCOM), развитых А.В. Дзябченко, позволил определить энергетически наиболее выгодные структурные модели О, Т, R полимерных фаз C_{60} , которые оказались отличными от предложенных ранее моделей структур этих фаз. В работе установлено, что структура орторомбической фазы C_{60} относится к $Pmnn$, а не предлагавшемуся ранее $Immm$ типу симметрии. Для тетрагональной фазы C_{60} энергетически предпочтительным типом симметрии оказывается не $Immm$, а $P4_2/mmc$. В случае ромбоэдрической фазы C_{60} энергетически предпочтительный вариант упаковки полимерных слоев соответствует не $R-3m$, а $R-3m(60^\circ)$ типу симметрии. Структурные исследования качественных монокристаллических образцов О, Т, R полимерных фаз C_{60} стали убедительным подтверждением правильности предложенных в работе структурных моделей этих фаз.

В шестой главе излагаются результаты изучения колебательных свойств различных полимерных фаз C_{60} . В работе приведены ИК и КР спектры мономерной ГЦК фазы C_{60} , димеризованного состояния с содержанием димера $(C_{60})_2$ ~80% мол., и практически чистых образцов О, Т, R полимерных фаз C_{60} . Получение чистых образцов полимерных фаз C_{60} позволило автору впервые осуществить определение подлинно индивидуальных ИК и КР спектров линейных, "квадратичных" (Т) и "гексагональных" (R) полимеров C_{60} , являющихся структурообразующими элементами О, Т, R полимерных фаз C_{60} . Полученные результаты выявили ошибочность известных данных, представленных в литературе, и обрели статус справочного материала в этой области. В работе определены аналитические линии различных типов полимеризованных состояний C_{60} и предложен вариант отнесения экспериментально наблюдавшихся частот ИК и КР спектров димеризованного состояния и О, Т, R полимерных фаз C_{60} . Важнейшим практическим результатом исследований, на наш взгляд, стала разработка на базе полученных данных эффективных спектроскопических (ИК и КР) методик молекулярного фракционного анализа продуктов полимеризации C_{60} , позволяющих быстро оценить степень соответствия того или иного продукта полимеризации декларируемому полимеризованному состоянию C_{60} .

Седьмая глава диссертации посвящена изучению термодинамических свойств полимерных высокого давления фаз C_{60} . Методами адиабатической вакуумной (АДК), динамической (ДК) и дифференциальной сканирующей (ДСК) калориметрии в работе впервые определены температурные зависимости теплоемкости димеризованного состояния и О, Т, R полимерных фаз C_{60} в диапазоне температур от $T \rightarrow 0$ до 650 К и энтальпии их деполимеризации при нормальном давлении. Определение температурных зависимостей теплоемкости и энтальпий деполимеризации полимерных фаз C_{60} в

сочетании с известными термодинамическими характеристиками мономерных (ГЦК и ПК) фаз C_{60} и графита позволило рассчитать термодинамические функции мономерных и полимерных фаз C_{60} при различных температурах и давлениях и провести детальный анализ относительной стабильности этих фаз C_{60} в широком диапазоне температур и давлений. Полученные данные позволили построить первые варианты равновесной р-Т фазовой диаграммы C_{60} .

Важным достоинством данной части работы является то, что она была впервые выполнена с использованием практически чистых образцов О, Т, R полимерных фаз C_{60} , что выявило истинные соотношения относительной стабильности различных фаз и показало ошибочность существовавших ранее представлений.

Восьмая глава диссертации представляет результаты изучения химических свойств полимерных фаз C_{60} . Структурные исследования полимерных фаз C_{60} показали, что характерной особенностью полифуллеренов, радикально отличающей их от индивидуальных молекул C_{60} , является то, что в полимерных состояниях различные позиции атомов углерода становятся энергетически не эквивалентными. Это приводит к тому, что различные углеродные позиции в полимеризованных состояниях C_{60} существенно различаются по своей реакционной способности как друг от друга, так и от реакционной способности атомов углерода в индивидуальной молекуле фуллерена C_{60} .

Сравнительное изучение реакционной способности различных полимеризованных состояний C_{60} проведено в работе на примере реакций фторирования О, Т, R полимерных фаз C_{60} газообразным фтором. Фторирование образцов различных проводилось в проточном реакторе при температурах 50, 100, 150, 200 и 250°C. Изучение продуктов фторирования методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, элементного, гравиметрического и масс-спектрометрического анализов наглядно продемонстрировало возрастание реакционной способности кластера C_{60} при переходе от молекулы фуллерена к линейному и далее "тетрагональному" и "ромбоэдрическому" полимерам C_{60} . Согласно полученным данным максимальные степени фторирования достигаются при 200°C на образцах R фазы. Дальнейшее повышение температуры фторирования приводит к деполимеризации исследуемых фаз и появлению в образцах мономерных молекул C_{60} . Масс-спектрометрические исследования показали, что основными ионами в масс-спектрах полифуллеренов, полученных при 200°C являются однозарядные ионы $C_{60}F^{+}_{36}$, $C_{60}F^{+}_{38}$, $C_{60}F^{+}_{40}$, $C_{60}F^{+}_{42}$ и $C_{60}F^{+}_{44}$. Наиболее интенсивным ионом является ион $C_{60}F^{+}_{42}$. Следует отметить, что фторполимеры C_{60} демонстрируют повышенную растворимость в органических растворителях по сравнению с чистыми О, Т, R полимерными фазами C_{60} , которые практически не растворимы. Получение растворимых форм фторполимеров C_{60} делает возможным их фракционное разделение и открывает перспективы для синтеза других производных полимеров C_{60} на базе реакций фторзамещения.

Девятая глава посвящена изучению превращений при высоких давлениях полимерных фаз C_{60} с использованием оптических и рентгеновских камер высокого давления с алмазными наковальнями. Основная масса представленных данных получена на основе *in situ* исследований превращений димеризованного состояния, орторомбической и тетрагональной фаз C_{60} .

В случае димеризованного состояния первоочередной задачей являлось обнаружение теоретически предсказывавшихся фазовых переходов, связанных с

изменением типов молекулярных упаковок димеров C_{60} под давлением. В случаях кристаллических упаковок 1D и 2D полимеров C_{60} интерес к исследованиям их поведения под давлением в значительной мере стимулировался представлениями о том, что при определенных условиях сжатие упаковок 1D или 2D полимеров C_{60} могло приводить к межцепной и межслоевой полимеризации исходных полимеров. При этом в работе также исследовалась возможность фотоиндуцируемой полимеризации полимеров C_{60} под давлением.

В результате *in situ* рентгеновских исследований поведения димеризованного состояния под давлением действительно было обнаружено обратимое фазовое превращение, связанное с изменением типа исходной молекулярной упаковки, имеющее место при давлениях выше 0.22 ГПа. Другим итогом работы стало определение зависимости объема димеризованного состояния от давления.

К числу наиболее интересных результатов работы, на наш взгляд, также следует отнести и обнаружение явления фотоиндуцируемой полимеризации линейных полимеров C_{60} под давлением. Возможность фотополимеризации мономерных молекул C_{60} хорошо известна, однако в данном случае впервые показана возможность фотоиндуцируемой полимеризации линейных полимеров C_{60} . Продуктом межцепной полимеризации 1D полимеров C_{60} под давлением оказалась новая полимерная фаза C_{60} , представляющая собой упаковку димеров из цепных полимеров, связанных парными С-С связями. В результате изучения поведения орторомбической и тетрагональной полимерных фаз C_{60} под давлением в работе впервые проведено прямое экспериментальное определение уравнений состояния орторомбической фазы и тетрагональной с $P4_2/mmc$ типом симметрии.

В заключении автором сформулированы важнейшие результаты диссертационной работы.

Характеризуя работу в целом, следует отметить, что успешное решение поставленных в ней научных задач оказалось возможным прежде всего благодаря грамотному и эффективному сочетанию систематических и очень значительных по объему экспериментальных исследований превращений систем на основе C_{60} при высоких давлениях с теоретическим анализом возможных структурных моделей различных полимеризованных состояний высокого давления. Такое сочетание экспериментальных и теоретических методов исследований определяет высокую степень достоверности результатов и свидетельствует о высокой научной квалификации автора.

Важным достоинством работы является то, что автору удалось решить проблему получения высококачественных образцов полимерных фаз C_{60} , что позволило ему впервые провести изучение подлинно индивидуальных свойств этих фаз.

Практическая значимость работы определяется, прежде всего, тем, что она наглядно показывает, что индуцируемые давлением превращения фуллерита C_{60} являются эффективным инструментом создания новых модификаций углеродных материалов с необычно широким диапазоном вариации физико-химических свойств. Открытие явлений «ориентационной» политипии полимерных фаз C_{60} , фотоиндуцируемой полимеризации полифуллеренов C_{60} позволяет глубже понять природу твердофазных превращений систем на основе фуллеренов. С материаловедческой точки зрения работа является вкладом в совершенствование методов получения новых наноструктурных материалов с

заданными свойствами. Предложенная в работе методика получения растворимых фторированных полимеров C_{60} , защищенная международным патентом, открывает еще одно направление синтеза новых классов углеродных соединений на основе химических производных различных типов полифуллеренов C_{60} .

Полученные результаты могут найти практическое применение в различных организациях, занимающихся исследованиями в области создания, изучения свойств и областей применения новых углеродных материалов и их производных, - Институте физики твердого тела РАН, Институте общей и неорганической химии РАН, Институте физики высоких давлений РАН, Институте физической химии и электрохимии РАН, Технологическом Институте сверхтвердых и новых углеродных материалов и других.

В качестве замечаний необходимо отметить следующие:

1. Автору следовало бы более детально обсудить причины различия механизмов твердофазной индуцируемой давлением димеризации C_{60} в условиях гранецентрированной кубической и простой кубической фаз фуллерита C_{60} .
2. К сожалению, в работе не объяснены причины сравнительно низкого значения энергии активации индуцируемой давлением димеризации фуллерена C_{60} .
3. В работе не обсуждается возможность альтернативного объяснения причин проявления дефектов на поверхности алмазных наковален в экспериментах со сдвиговой деформацией за счет возможного поверхностного химического взаимодействия трехмернополимеризованных состояний высокого давления C_{60} с алмазом.
4. В работе не дана оценка возможного температурного воздействия на процессы фотоиндуцируемой полимеризации линейных полимеров C_{60} в орторомбической фазе в экспериментах с возрастающей мощностью лазерного излучения.
5. Следует с необходимыми пояснениями использовать понятие "фазовая диаграмма", работая с заведомо метастабильными системами.

Приведенные замечания, однако, не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не влияют на общую высокую оценку диссертационной работы.

Результаты работы, представленные в 75 публикациях в ведущих российских и международных журналах и научных изданиях, хорошо известны специалистам в области углеродных материалов. Они также были доложены и прошли успешную апробацию на 30 российских и международных конференциях. Результаты диссертации достаточно полно отражены в автореферате.

Диссертация В.А.Давыдова полностью соответствует паспорту ВАК по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Таким образом, выполненная работа по актуальности, новизне, объему и практической значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 Положения о порядке присуждения ученых степеней (утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым диссертациям на соискание ученой степени доктора, а ее автор Давыдов Валерий

Александрович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доклад Давыдова В.А. по диссертационной работе заслушан и обсужден на Секции Учёного Совета ИФХЭ РАН " Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, адсорбционные процессы и физико-химическая механика " 30 сентября 2015 года, протокол № 9, и получил одобрение.

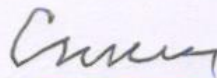
Отзыв составили:

Доктор химических наук
(02.00.04 – физическая химия)

Главный научный сотрудник

Лаборатории поверхностных явлений

при низкоэнергетических воздействиях



Б.В. Спицын

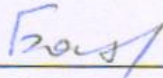
Председатель Секции Ученого Совета

... Доктор физико-математических наук

Главный научный сотрудник лаборатории

поверхностных сил,

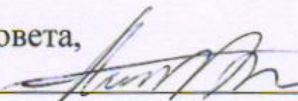
член-корресподент РАН



Л.Б.Бойнович

Секретарь Секции Ученого Совета,

Научный сотрудник



Д.А.Попов