

## **ВІДГУК**

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Сташко Назара Васильовича**

“Синтез, структура та фізико-хімічні властивості полікристалічного залізо-ітрієвого гранату”, поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

### ***Актуальність теми***

Сучасні підходи до створення нових матеріалів в багатьох випадках базуються на реалізації нанодисперсних систем. Такий інтерес до нанооб'єктів викликаний виявленням у них незвичайних фізичних і хімічних властивостей. Зменшення розмірів частинок призводить до зростання частки поверхневої енергії в їх хімічному потенціалі і, як наслідок, підвищення каталітичної активності, активності в твердотільних реакціях, пришвидшення процесів спікання. Особливо чітко відмінності між масивним матеріалом і його нанорозмірним аналогом проявляються в їх магнітних властивостях, зокрема саме у магнітних наноматеріалах виявлено ряд незвичайних властивостей – гігантський магнітоопір, аномально великий магнітокалоричний ефект та ін.

Галузь синтезу магнітних наночастинок інтенсивно розвивається як в інтересах фундаментальної науки, так і для багатьох практичних застосувань, таких як підвищення щільності запису інформації, біосенсорика, медицини, в системах магнітного охолодження. Нанорозмірні кристаліти зі структурою гранату використовуються для магнітного запису інформації, в мікрохвильових пристроях, в якості матеріалів для лазерної техніки, для створення резонаторів в НВЧ діапазоні. Наночастинки залізо-ітрієвого гранату, які впроваджені в матрицю полімеру, виступають в якості мікрохвильового поглинача і виконують роль фільтра.

Тому тема даної дисертаційної роботи, яка направлена на дослідження процесу синтезу та вивчення фізико-хімічних властивостей нанорозмірних частинок залізо-ітрієвого гранату в залежності від умов синтезу і встановлення факторів, що впливають на властивості отриманих зразків, являється, без сумніву, **актуальною**.

### ***Основний зміст роботи***

У **першому розділі** проведено огляд літературних джерел, в яких досліджувалась магнітна мікроструктура, а також магнітні властивості нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату. Особливу увагу приділено методам отримання нанодисперсних матеріалів, зокрема гранатових структур, і зроблено їх порівняльний аналіз. Виявлено, що зростання відношення поверхні до об'єму при зменшенні розмірів частинок призводить до більшого впливу поверхні на фізико-хімічні властивості матеріалу, в тому числі і на магнітні. Зроблено огляд основних теоретичних і експериментальних робіт, які присвячені дослідженням кристалічної структури дисперсних гранатових систем, що були отримані різними

методами. Проаналізовано залежність різних структурних параметрів від способу і умов синтезу. На основі узагальнення літературних даних обґрунтовано необхідність проведення досліджень в даній роботі.

**Другий розділ** містить опис методики X-променевого структурного аналізу, особливості застосування методу  $\gamma$ -резонансної спектроскопії до аналізу магнітної мікроструктури та кристалічної структури нанодисперсних гранатових систем, методики диференціально-термічного (ДТА) та термогравіметричного (ТГ) аналізу дисперсних гранатоутворюючих оксидних систем та кількісного аналізу кривих ДТА і ТГ. В роботі використовувалась ІЧ-спектроскопія (спектрометр з Фур'є-перетворенням «SPECTRUM ВХ-II») та проводилися магнітні вимірювання при кімнатній температурі (вібраційний магнітометр 7404 VSM, Lake Shore Cryotronics, Inc.). Дослідження провідних та діелектричних параметрів зразків реалізовано на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT/FRA-2, вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик макетів літійових джерел струму здійснювалося за двоелектродною схемою при використанні багатоканальної комп'ютеризованої установки.

Для опису процесів дефектоутворення був використаний кристалоквазіхімічний метод, який базується на відомостях про кристалічну структуру сполук та дає змогу пояснити природу точкових дефектів у кристалах, встановивши розподіл йонів у кристалографічних позиціях кристалічної ґратки.

У **третьому розділі** досліджено процес золь-гель синтезу високодисперсних гранатоутворюючих оксидних систем та отримання нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату при наступному ізотермічному відпалі з рівнем рН розчину прекурсорів (рН=1, 3.5, 7). Системи, отримані із рН=3.5 і 7 практично не відрізнялися за своїми властивостями, тому в подальшому розглядалися дві системи, отримані з розчинів із рН=1 і 7.

Вихідний зразок системи, отриманої з кислого середовища виявився більш дрібнодисперсний, ніж отриманий з нейтрального середовища: при рН=1 система більш високодисперсна і має питому поверхню  $35 \text{ м}^2/\text{г}$ , тоді як система, отримана із розчину з рН=7 має питому поверхню  $20 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Сумісний аналіз даних ІЧ спектроскопії та диференціально-термічного аналізу встановив формування при 973 К структури гранату  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  для прекурсорів із рН=1, що підтверджується X-променевим фазовим аналізом. Нейтралізація реакційного середовища призводить до росту температури автогоріння від 403 К для рН=1 до 473 К при рН=7, однак при цьому формування однофазної системи гранату при 973 К не відбувається.

Таким чином, підняття рівня рН з 1 до 7 призвело до підвищення температури початку автогоріння та збільшення вивільненої енергії, що, очевидно, зумовило формування оксидної системи з частками більшого розміру та менш розвиненою поверхнею. Це додатково було підтверджено методом  $\gamma$ -резонансної спектроскопії, методом малокутового X-променевого аналізу та методом вимірювання ізотерм адсорбції-десорбції азоту.

Отже, в процесі відпалу вихідної оксидної системи, отриманої із розчину прекурсору з рН=1, утворюється гранатова структура, для якої характерна нестехіометрія по кисню, що призводить до утворення дефектів. Пропорційно концентрації утворених дефектів будуть вивільнятися електрони, які в подальшому локалізуються на йонах  $\text{Fe}^{3+}$ , утворюючи при цьому йони  $\text{Fe}^{2+}$ . Виникнення двохвалентного заліза підтверджується також із мессбауерівських спектрів відпалених зразків. Концентрація утворених дефектів обернено пропорційна парціальному тиску кисню під час відпалу. Тому під час ізотермічного відпалу для формування гранатової структури важливим фактором є наявність кисневої атмосфери, інакше, при блокуванні доступу кисню, залізо-ітрієвий гранат взагалі не утворюється, що було виявлено при відпалі в атмосфері аргону.

**Четвертий розділ** присвячено детальному вивченню процесів, що протікають під час відпалу в інтервалі температур від кімнатної до 1373 К на протязі 2 год в зразках, отриманих золь-гель методом із розчину з рН=1.

Вихідна гранатоутворююча система є рентгеноаморфною, а відпал за температур 773 та 873 К не приводить до виділення кристалічної фази, зокрема гранату. Згідно результатів дослідження методом малокутового розсіяння Х-променів, пористий об'єм матеріалу, отриманого при 973 К, формується мезопорами, з найбільш імовірними розмірами 5 нм та 30 нм. При цьому за температури відпалу 1373 К формуються частинки більш протяжної форми, поперечний розмір яких становить близько 300 нм, а питома площа поверхні даних зразків зменшується зі збільшенням температури відпалу із 6 до 2,5 м<sup>2</sup>/г.

Згідно даних мессбауерівської спектроскопії в структурі, що була сформована відпалом при 973 К йони заліза знаходяться в двох нееквівалентних *a*-позиціях з магнітними полями  $H_{a1} = 484$  кЕ та  $H_{a2} = 471$  кЕ та трьох нееквівалентних *d*-позиціях –  $H_{d1} = 403$  кЕ,  $H_{d2} = 386$  кЕ та  $H_{d3} = 343$  кЕ. Наявність нееквівалентних положень іонів  $\text{Fe}^{3+}$  як в *a*- так і *d*-позиціях з різними по величині магнітними полями та ізомерними зсувами можна пов'язати із спотворенням кисневих октаедрів та тетраедрів.

Ізотермічний відпал гранатової системи при температурах 1173, 1273 та 1373 К не вносить суттєвих змін в магнітну мікроструктуру. Всі спектри, які стосуються однофазних систем, відпалених за різних температур містять парамагнітний дублет із квадрупольним розщепленням близько 2,5 мм/с, що відповідає двохвалентному залізу, утвореному в октапідгратці внаслідок дефектності по кисню. При цьому криві намагніченості  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  отримані при кімнатних температурах є характерними для магнітно-м'яких матеріалів. Із ростом температури відпалу зростає величина намагніченості насичення пропорційно збільшенню розмірів ОКР.

Величина намагніченості насичення дрібнодисперсних матеріалів менша, ніж для монолітного матеріалу, що обумовлено поверхневими ефектами, такими як перевертання спіна, частковим окисненням і відхиленням приповерхневого шару від стехіометрії. Зростання величини намагніченості із ростом величини розмірів ОКР обумовлено також

зменшенням долі дефектного приповерхневого шару по відношенню до структурно-впорядкованого об'єму, що підтверджується результатами мессбауерівського аналізу.

У **п'ятому розділі** представлено результати досліджень нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату як катодного матеріалу літійового джерела струму (ЛДС). Найвищою питомою ємністю (500 А·год/кг) володіють ЛДС, сформовані на основі залізо-ітрієвого гранату, отриманого за температури відпалу 973 К з найбільшою питомою поверхнею. Пониження питомих енергетичних характеристик із зростанням температури відпалу катодного матеріалу, очевидно, пов'язане з укрупненням частинок гранату, руйнуванням його пористої структури, зменшенням величини його питомої поверхні та заліковуванням дефектів структури.

Електрохімічна реакція за участі йонів літію відбувається поетапно. Спочатку відбувається осідання йонів літію на поверхні інтеркалату та зростання товщини перехідного шару на межі електроліт – катод. На другому етапі активізується процес впровадження літію в структуру гранату. Проникнення йонів літію в структуру катодного матеріалу підтверджується із дифрактограм, що були отримані до та після процесу інтеркаляції. Зміщення піків в сторону менших кутів свідчить про деяке зростання сталої ґратки ~ на 1 %. І на третьому етапі знову переважаючим стає процес накопичення та дифузії йонів  $\text{Li}^+$  в поверхневому пасивуючому шарі. Етапність процесу добре проглядається в ході розрядних кривих.

З отриманого значення коефіцієнта Варбурга, обчислено коефіцієнти дифузії йонів літію у пасивуючому шарі, що покриває катод та в дефектній структурі гранату. Одержані значення змінюється в діапазоні  $10^{-10}$ – $10^{-13}$   $\text{см}^2/\text{с}$ , що дозволяє зробити висновок про можливість використання нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату в ролі катодного матеріалу.

### ***Наукова новизна отриманих результатів***

При виконанні даної роботи автором отримано ряд нових наукових результатів, серед яких можна виділити наступні:

1. Показано, що золь-гель методом в кислому середовищі прекурсорів, завдяки меншому енерговиділенню під час автогоріння, отримується більш високодисперсна система гранатоутворюючих оксидів, аніж в нейтральному.

2. Вперше показано, що надлишкова поверхнева енергія оксидної системи, отриманої із розчину прекурсорів із рН=1, активізує процеси дифузійного переносу речовини під час ізотермічного відпалу, що сприяє формуванню структури залізо-ітрієвого гранату вже при температурі 973 К. Це дозволило реалізувати менш енергозатратний процес синтезу.

3. З'ясовано, що зростання величини намагніченості із ростом розміру областей когерентного розсіяння обумовлено зменшенням частки дефектного поверхневого шару по відношенню до структурно-впорядкованого об'єму.

4. Вперше використано нанорозмірний залізо-ітрієвий гранат як катодний матеріал літійового джерела струму та досліджено процес

електростимульованої дифузії йонів літію в отриманій електрохімічній системі.

### ***Достовірність результатів та обґрунтованість наукових висновків***

зроблених у роботі, забезпечується коректною методичною постановкою експериментів, комплексним використанням сучасних високочутливих взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів експериментального дослідження хімічного складу та кристалічної структури фаз, таких як диференціальний-термічний та термогравіметричний аналізи, ІЧ-спектроскопія, Х-променевий структурний і фазовий аналіз, метод малокутового розсіяння Х-променів,  $\gamma$ -резонансна спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія, порометрія, метод вібраційного магнітометра, гальваностатичний експеримент, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, методи математичної обробки результатів у відповідних програмних середовищах. Викладені в роботі наукові положення та висновки обґрунтовані з точки зору положень фізики твердого тіла, теоретичних основ використаних методів досліджень. Результати, отримані при виконанні даної роботи, сумнівів не викликають.

### ***Наукове та практичне значення результатів роботи***

визначається тим, що вони становлять основу розуміння фізичних властивостей і механізмів фазових станів наноструктурних систем та вносять вагомий вклад в розвиток фізичних уявлень про структурно-фазові перетворення в твердому тілі і є необхідними при розробці наукових засад створення сучасних електрохімічних джерел струму, що володіють необхідним комплексом властивостей. Встановлені закономірності впливу рН розчину вихідних прекурсорів, атмосфери та температури ізотермічного відпалу на формування нанорозмірних частинок залізо-ітрієвого гранату можуть бути використані для керування технологічними процесами їх синтезу. Матеріали дисертації можуть бути корисні при викладанні спецкурсів циклу «Фізика колоїдних систем», «Електрохімія», «Нові матеріали та методи дослідження», «Прикладне матеріалознавство».

### ***Оцінка оформлення дисертації***

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури. Робота викладена на 147 сторінках, містить 73 рисунки, 13 таблиць. Бібліографічний список включає 132 найменування.

Суттєвих зауважень з питань оформлення дисертації немає. Однак, при приведенні даних в таблицях, як правило не розшифровується фізичний зміст параметрів. Даний факт затруднює сприйняття цифрової інформації, приведеної в таблицях.

### ***Відповідність дисертації вказаній спеціальності***

Поставлені у роботі мета та задачі, а також основні наукові положення та висновки роботи, використані під час виконання дослідження методи та теоретичний аналіз, відповідають положенням занесеним у паспорт спеціальності – 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

### ***Зауваження***

1. В роботі широко використовуються дані малокутового розсіювання X-променів. Проте методична частина не містить інформації про особливості геометрії під час зйомки зразків: мається на увазі трансмісійна зйомка чи зйомка на відбиття ковзаючим пучком?

2. На жаль в дисертаційній роботі не використано метод просвічуючої електронної мікроскопії. Це було б доречно, особливо при аналізі вихідних зразків, які виявилися аморфними в X-променях.

3. На рис.3.2 та 3.3 аналізуються ІЧ-спектри поглинання системи, отриманої з розчину із рН=1 та рН=7. Однак інтенсивна смуга поглинання в околі хвильового числа  $1000\text{ см}^{-1}$  не аналізується.

4. В роботі відсутня інформація про вихідні кристалоструктурні дані фаз для повнопрофільного аналізу дифракційних картин (рис. 4.1, с. 97). Не приведено також результати катіонного розподілу йонів по кристалографічних позиціях в результаті проведення такого аналізу.

5. В табл. 4.1 (с. 99) приведено відсотковий вміст трьох фаз з високою точністю (0.01%). Які це відсотки – вагові чи об'ємні? Як при цьому враховано проблему мікропоглинання в зв'язку з наявністю трьох фаз з різною густиною?

6. Запропонована методика кристалоквазіхімічного опису процесів дефектоутворення в полікристалічному залізо-ітрієвому гранаті має в роботі обмежене використання.

7. В роботі встановлено, що найвищою питомою ємністю  $500\text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$  володіють ЛДС, сформовані на основі залізо-ітрієвого гранату, відпаленого при  $973\text{ К}$  (табл.5.1) з розміром ОКР  $42\text{ нм}$ . Для зразка відпаленого при  $1173\text{ К}$  відповідна накопичена ємність становить  $210\text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ , а розмір ОКР  $49\text{ нм}$  (рис. 4.4, с. 100). Як це корелює з пористістю даних матеріалів?

8. Позитивним в роботі є впровадження сучасної наукової термінології: X-променева дифрактометрія, йони атомів та ін. Проте, на с. 53 - 54 в декількох місцях зустрічається як термін *йон* так і *іон*.

Оцінюючи роботу в цілому слід зазначити, що вона являє собою закінчене наукове дослідження та містить рішення актуальних наукових завдань фізики твердого тіла. Зроблені зауваження не знижують високої оцінки роботи оскільки головним чином стосуються побажань і проблем, які б бажано було вирішити в подальшій роботі за цим напрямком. Одержані результати є цінним вихідним матеріалом для подальшої розробки та оптимізації технологій виробництва сучасних нанорозмірних магнітних матеріалів, є базовими для подальшого розвитку теорії твердого тіла.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Матеріали дисертації опубліковані у провідних вітчизняних та зарубіжних наукових виданнях і пройшли апробацію на наукових форумах високого рівня.

Враховуючи вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертаційна робота відповідає п. 9 та 11 “Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника” затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, які пред’являються до кандидатських дисертацій, а її автор **Сташко Назар Васильович**, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент, провідний науковий співробітник відділу  
„Структурної хімії твердого тіла” Інституту проблем  
матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України,  
доктор фізико-математичних наук, професор

М.В. Карпець

Підпис д. ф.-м. н. М.В. Карця посвідчую  
вчений секретар ІПМ НАН України  
кандидат фізико-математичних наук



В.В. Картузов