

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Сташка Н.В.

«Синтез, структура та фізико-хімічні властивості

полікристалічного залізо-ітрієвого гранату»,

представленої на здобуття наукового ступеня

кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

Актуальність теми. Дисертаційна робота Сташка Н.В. містить результати досліджень структури та фізико-хімічних властивостей цікавого за своїми фундаментальними фізичними властивостями і важливого з точки зору практичного застосування матеріалу, а саме залізо-ітрієвого гранату. Як і у випадку інших матеріалів залізо-ітрієвий гранат виявляє цікаву трансформацію своїх властивостей при зменшенні його розмірів аж до наномасштабного рівня. Необхідність знань про вплив розмірного фактору на поведінку фізико-хімічних властивостей є важливою для всіх наук пов'язаних з наноб'єктами та нанотехнологіями. Оскільки наночастинки володіють тією характерною особливістю що частка поверхневих атомів є високою, то вивчення поверхневих фізико-хімічних характеристик набуває особливого значення. З огляду на це дана дисертаційна робота є актуальна і відповідає найважливішим напрямкам вітчизняної і світової науки у галузі фізики та матеріалознавства.

На сьогодні існує надзвичайно мала кількість робіт в яких одночасно вивчаються питання синтезу, структури та фізико-хімічних властивостей. В дисертаційній роботі Сташка Н.В. це було основним завданням, що є важливим не лише для гранатів, а й для всіх досліджень, пов'язаних з пошуком нових функціональних матеріалів і особливо для нанотехнологій. Для його розв'язання йому необхідно було вивчити низку важливих явищ серед яких такі як дифузія, магнітні властивості, дефектність кристалічної структури та вплив нанопор на фізико-хімічні властивості.

Структура та зміст дисертаційної роботи. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у вступі, п'ятьох розділах та у висновках.

Перший розділ є найбільшим за об'ємом і містить два параграфи присвячені опису способів отримання нанодисперсних матеріалів залежності структурних властивостей гранатових систем від способу їх отримання. Автором досить ґрунтовно проаналізовано існуючі способи синтезу наноматеріалів і оцінено їхні відносні переваги і недоліки. Треба відзначити як позитивне те, що в роботі акцентується увага на важливості вибору способу синтезу гранатових систем, так як він впливає на процеси формування їхньої структури, а значить і властивостей. Значну частину розділу присвячено огляду робіт по магнітних властивостях залізо-ітрієвих гранатів та нанодисперсних гранатових систем. Детально проаналізовані результати досліджень різних авторів, в яких проведено вивчення структури залежно від умов синтезу, а також вплив заміщення ітрію іншими елементами на магнітні властивості. Також проаналізовані основні роботи по вивченню залежностей магнітних характеристик від розміру кристаліта сплавів гранатових систем. Розділ

завершується висновками, які по суті дають мотивацію досліджень даної дисертаційної роботи. **Недоліком цього розділу є те, що деякі з приведених з літературних джерел рисунків (1.15, 1.16 та інші) мають позначення на осях англійською мовою.**

Другий розділ дисертації сконцентрований на описі кристалічної структури та фізичних властивостей залізо-ітрієвих гранатів, а також на основних експериментальних методах їх вивчення. Слід відзначити, що детальний аналіз кристалохімічних особливостей структури гранатів автор використовує щоб оцінити можливі варіанти заміни катіона іншим елементом з метою покращення властивостей і перш за все магнітних. Оскільки носіями магнетизму досліджуваних сплавів є іони заліза, то для пояснення впливу ближнього оточення на електронну будову цих іонів використано добре апробовану теорію кристалічного поля.

Оскільки найпоширенішим і найбільш інформативним методом вивчення структури гранатів є метод дифракції X-променів то в цьому розділі проведено детальний опис цього методу. З аналізу цього опису видно що дисертант володіє фундаментальними знаннями про дифракцію X-променів у кристалічній ґратці і вміє використовувати цей метод для розв'язання завдань своїх досліджень. Крім того, видно що для обробки експериментальних значень та їх правильної інтерпретації застосовано сучасні програмні пакети та методи.

У цьому розділі також описано основні фундаментальні та практичні засади методу месбауерівської спектроскопії як потужного методу для вивчення магнітних властивостей. Обґрунтовано важливість використання цього методу для розв'язання завдань дисертаційної роботи. Аналізуються методи інтерпретації рентгенівських спектрів і особливості комп'ютерної обробки експериментальних даних. Зважаючи на велику роль хімічних перетворень в процесах формування структури залізо-ітрієвих гранатів, в дисертаційній роботі розглянуто і дериватографічні дослідження оксидних систем. Таким чином дисертант обґрунтував поєднання трьох ефективних методів фізики твердого тіла – X-променевої дифракції, месбауерівської спектроскопії та методів термічного аналізу для отримання експериментальних результатів по вивченню нанодисперсних залізо-ітрієвих гранатів. **Недоліком цього розділу є те, що автор звертає мало уваги на методи підвищення точності отриманих результатів з допомогою розглядуваних методів.**

У третьому розділі роботи розпочинається виклад основних результатів, отриманих автором в результаті проведених ним досліджень. Цей розділ розпочинається розглядом кінетики синтезу нанодисперсного $Y_3Fe_5O_{12}$ з допомогою золь-гель методу. Важливим є те, що завдяки значному газовиділенню утворюється високодисперсний порошок, в якому оксиди утворюють молекулярний розчин. Для отримання такого порошку автор вміло поєднує низку фізичних та хімічних процедур для цілеспрямованого впливу на умови синтезу. Використовуються різний рівень рН реакційного середовища, що дало забезпечити умови для протікання процесу автогоріння. Для того, щоб вивчити зміни, які відбуваються при нагріванні крім вище вказаних методів застосовувався також і метод ІЧ-спектроскопії, що дало змогу розглядати процес горіння ксерогелю як термічно активовану окисно-відновну реакцію. Позитивним є те, що при аналізі термічних процесів використовуються чисельні значення ентальпії горіння, які розраховувались з власних експериментальних даних по ДТА. В цьому розділі з даних месбауерівської спектроскопії

отримано важливу інформацію про суперпарамагнітні стани і розміри наночастинок гранатової системи. В роботі також використано метод малокутової X-променевої дифракції, який дав змогу визначити розмір пор і розрахувати на основі експериментальних кривих інтенсивності в інтервалі малих кутів функцію розподілу пор за розмірами. Отримано два чітких максимуми, які відповідають розміру пор 2 нм і розміру наночастинок заліза 4 нм і ці частинки перебувають у стані суперпарамагнетизму. Важливо відзначити що дисертант не обмежується лише визначенням цих параметрів, а аналізує криві малокутового розсіяння з допомогою сучасних методів інтерпретації глибше і приходять до висновку про існування фрактальних поверхонь. У завершальному параграфі цього розділу розглянуто роль дифузії у процесах спікання залізо-ітрієвого гранату та можливості впливу на неї з метою створення умов для утворення гранату при нижчих температурах. Таким чином, даний розділ є поєднанням важливих фундаментальних результатів, які стосуються механізму формування кластерно-поруватої структури з даними по технології синтезу дисперсних залізо-ітрієвих гранатів.

Четвертий розділ містить результати вивчення структурних особливостей нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату та його магнітної мікроструктури залежно від рН середовища та температур відпалу. Аналіз дифрактограм дозволив встановити оптимальні температури відпалу для отримання нанодисперсного гранату і найсприятливіші для процесу синтезу кислотності середовища. При цьому, важливим є те що аналізуються також і зміни фазового складу і розміру кластера. Результати отримані з X-променевої дифракції та малокутової X-променевої дифракції підтверджені дослідженнями, виконаними з допомогою скануючої електронної мікроскопії. У цьому ж розділі аналізуються зміни параметрів магнітної структури залежно від умов синтезу. Важливим висновком є те, що зростання величини намагніченості із ростом розміру областей когерентного розсіяння зумовлене зменшенням частки дефектного приповерхневого шару по відношенню до структурно-впорядкованого об'єму.

Заключний розділ дисертації присвячено прикладним питанням проведених досліджень, а саме можливостям застосування залізо-ітрієвого нанодисперсного гранату як катодного матеріалу в електрохімічних системах, зокрема в літєвих джерелах струму. Можливість отримувати гранати з малим розміром частинок і значною поруватістю є одними з основних параметрів що роблять ці матеріали перспективними для використання. Проведено вимірювання інтеркаляційно-розрядних характеристик, які показали добрі експлуатаційні характеристики. Значна увага звернута на таку важливу для практичного застосування фізичну величину як швидкість дифузії йонів літію, яка оцінювалася з допомогою спектрів імпедансу. Досліджені також інші фізичні характеристики, які підтвердили здатність нанодисперсного залізо-ітрієвого гранату ефективно виконувати функції інтеркаляційної матриці.

На основі проведених досліджень автором зроблені важливі висновки, які підтверджують те, що мета дисертаційної роботи виконана і отримано нові результати, які стосуються залізо-ітрієвих гранатів і нанодисперсних систем загалом. Вони поглиблюють розуміння багатьох фізико-хімічних процесів, які в них відбуваються як на етапі синтезу так і в умовах практичного застосування.

Список літератури добре відображає основні досягнення в галузі нанодисперсних гранатових систем і охоплює роботи вітчизняних та світових вчених у даній галузі.

Достовірність та ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків підтверджуються не лише публікаціями у фахових виданнях, а також тим, що дослідження в даній галузі проведені такими або альтернативними методами іншими дослідниками добре узгоджуються не тільки якісно або за значеннями параметрів, а ще й за інтерпретацією. Крім того у роботі використано комплекс досліджень, які взаємно підтверджують отримані дисертантом результати та зроблені висновки. До цього необхідно додати також виступи дисертанта на конференціях та обговорення результатів в колі провідних спеціалістів цієї галузі.

Найбільш вагомні результати:

- Встановлення оптимального значення кислотності середовища та температури відпалу для синтезу нанодисперсного залізо-ітрієвого граната;
- Визначення розміру пор та функції розподілу розмірів пор залежно від температури синтезу;
- Обґрунтування можливості використання залізо-ітрієвого гранату як катодного матеріалу літієвого джерела струму.

До **практично значимих результатів** слід віднести наступне:

- залежність процесу формування нанорозмірних частинок від кислотності середовища і температури відпалу може бути використана для покращення технології синтезу нанодисперсних матеріалів та композитів на їх основі;
- результати комплексного вивчення залізо-ітрієвих нанодисперсних систем можуть використовуватись для створення нових катодних матеріалів для літієвих джерел струму.

Зауваження:

Вказані раніше недоліки до першого і другого розділів можна доповнити ще такими зауваженнями:

- у третьому розділі роботи сказано про можливість існування фрактальних поверхонь, але подальших міркувань не зроблено. Фрактальна структура відіграє важливу роль у формуванні структури і властивостей і було б цікаво з даних молокового розсіяння визначити фрактальну розмірність, тип фракталів та інші параметри;
- в четвертому розділі отримані та аналізуються функції розподілу розмірів пор та розміри частинок, але майже нічого не сказано про кореляцію цих величин;
- в роботі використовують поняття кристаліт, ОКР, кластер і не вказано як вони співвідносяться між собою;
- на рис.10 автореферату позначення на осях зроблено англійською мовою.

Висновок. Виходячи з вище наведеного, вважаю, що дисертаційна робота Сташка Н.В. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням є завершеною науковою працею в рамках поставленої задачі, а отримані в ній результати є новими і науково обґрунтованими. Дисертаційну роботу викладено з достатньою повнотою, необхідною кількістю рисунків і таблиць, які її добре

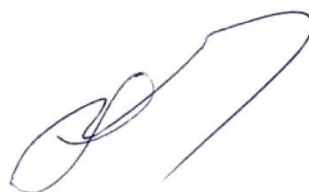
ілюструють. Основні результати дисертації в повному обсязі опубліковані в фахових наукових журналах, в тому числі і у фахових журналах, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз та неодноразово доповідалися і апробовані на міжнародних конференціях.

Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій при отриманні електродних матеріалів для пристроїв накопичення та перетворення енергії.

Автореферат дисертації повністю відображає її зміст. Об'єм та оформлення автореферату в цілому відповідають вимогам МОН України.

Заклучення. Дисертаційна робота Сташка Н.В. «**Синтез, структура та фізико-хімічні властивості полікристалічного залізо-ітрієвого гранату**» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт (п. 11–15 “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р.), а її автор – Сташко Назар Васильович – заслуговує присвоєння йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри фізики металів
фізичного факультету
Львівського національного
університету імені Івана Франка
доктор фізико-математичних наук,
професор



С.І. Мудрий

