

Відгук

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук
Рудя Олександра Дмитровича на дисертаційну роботу

Яворського Юрія Васильовича

«ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ СУМІШЕЙ НАНООКСИДІВ Si, Al, Ti, Fe І ЗАРЯДОВІ ЄМНОСТІ ЛІТІЄВИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ З КАТОДАМИ НА ЇХ ОСНОВІ»,

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми дослідження.

Сучасна техніка потребує створення нових матеріалів із підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, які відповідають критеріям технологічності, екологічності, низької собівартості. Вищесказане безперечно відноситься і до розробки матеріалів для створення регенераційних джерел струму для використання в автономних умовах. Одним із перспективних підходів в цьому напрямі на сьогодні можна вважати застосування високоенергетичної механоактиваційної обробки вихідних матеріалів з метою їх наноструктурування, що веде до змін в їх атомній та електронній будові.

Однак літературні дані щодо впливу механоактиваційної обробки на електронну структуру нанорозмірних сумішей аеросилу та оксидів Si, Al, Ti, Fe, які використовуються для створення катодів для літєвих джерел струму із збільшеними зарядовими ємностями, є обмеженими. Саме тому можна стверджувати, що тема дисертації, яка присвячена вивченню енергетичних перерозподілів валентних електронів внаслідок механоактивації сумішей в залежності від їх хімічного та фазового складу і впливу цих факторів на зарядові ємності ЛДС з катодом на основі таких сумішей, є актуальною як з точки зору фізики твердого тіла, так і можливостей практичного використання досліджених матеріалів.

Науково-обгрунтований вибір об'єкта та предмета досліджень, використання ряду взаємодоповнюючих методів досліджень дозволив автору одержати достовірні результати, що дають можливість створювати нові матеріали для використання їх в літєвих джерелах струму з прогнозованими, практично важливими характеристиками. Тому дисертація Ю. В. Яворського повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Мета роботи полягає у встановленні впливу ударно-вібраційної обробки сумішей нанопорошків оксидів Al, Si, Ti, Fe на їх електронну структуру та зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обгрунтованості та достовірності.

Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел з 195 найменувань. Обсяг дисертації - 131 сторінка

друкованого тексту, в тому числі 92 рисунки та 20 таблиць. Матеріали дисертації опубліковані в 13 друкованих наукових роботах, в тому числі в 6 статтях у наукових фахових виданнях та в 7 тезах доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами, які виконувалися на кафедрі металознавства та термічної обробки НТУУ «КПШ», вказано об'єкт і предмет дослідження, перераховано методи, які застосовано при виконанні роботи. Вступ також містить інформацію про новизну отриманих результатів, практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У першому розділі надана інформація щодо огляду результатів досліджень, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі, стосовно методів отримання, структури та властивостей об'єктів дослідження. Особливу увагу акцентовано на розгляді структури, електрохімічних властивостей та електронної структури нанорозмірних оксидів Al, Ti, Si, та Fe і їх сумішей, а також їх практичного застосування. Розглянуто різноманітні теоретичні та експериментальні методи дослідження та синтезу цих оксидів. На основі проведеного аналізу літературних джерел показано необхідність вивчення впливу ударно-вібраційної обробки нанопорошкових сумішей на електронну структуру та зарядові ємності ЛДС в залежності від їх атомно-кристалічної структури та фазового складу.

Другий розділ містить опис способу виготовлення та методів дослідження зразків, що були використані у роботі - дослідження електронної структури, фазового складу, структурно-морфологічних характеристик вихідних та механоактивованих сумішей і зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

У третьому розділі викладені результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик і електронної структури вихідних та механоактивованих сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-TiO}_2$, а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі. За допомогою скануючої електронної мікроскопії показано, що після механоактивації чистого діоксиду кремнію розподіл наночастинок практично не змінюється, в той час як механоактивація чистого TiO_2 приводить до утворення агрегатів.

У четвертому розділі роботи викладені результати експериментальних досліджень структурно-морфологічних характеристик і електронної структури вихідних та механоактивованих сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-}\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x=0,8; 0,5; 0,2; y=0,2; 0,5; 0,8$), а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

У п'ятому розділі дисертації розглянуті експериментальні результати дослідження особливостей електронної структури, морфологічні та структурні характеристики вихідних та механоактивованих сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-}$

стани, що виникають за рахунок суперпозиції високоенергетичних гібридних $Fed+Op$ -станів та незв'язуючих $O2p$ -орбіталей наночастинок SiO_2 . Це сприяє підсиленню кулонівської взаємодії між аніонами кисню і катіонами;

- Встановлено, що на розрядних кривих ЛДС з механоактивованими катодами $SiO_2+\alpha-Fe_2O_3$, які демонструють вдвічі більшу потужність відносно вихідної суміші, виявлені стрибки значень різниці потенціалів, які вказують на пасивацію наночастинок оксидами літію.

Наукова та практична цінність отриманих результатів полягає в тому, що встановлена залежність зарядової ємності літійових джерел струму з катодами на основі сумішей нанооксидів TiO_2+SiO_2 , $\gamma-Fe_2O_3+SiO_2$, $\alpha-Fe_2O_3+SiO_2$, $Al_2O_3+\alpha-Fe_2O_3$ від механоактиваційного енергетичного перерозподілу валентних електронів дозволяє цілеспрямовано прогнозувати інтеркаляційну здатність іонів Li^+ в катодні матеріали, що збільшує ступінь інтеркаляції іонів літію в катод ЛДС та підвищує їх енергоємність.

Результати роботи можуть бути використані на підприємствах, які займаються виготовленням мобільних джерел струму, а також в науководослідних лабораторіях, що займаються розробкою ЛДС (Прикарпатський Національний Університет ім. В. Стефаника, Національний Технічний Університет України «КПІ», Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України) та високосорбційних матеріалів (Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основного обсягу експериментальних досліджень, обробці та аналізі експериментальних даних та написанні статей і дисертації.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення, висновки та узагальнення ґрунтуються на суттєвому обсязі експериментального матеріалу. Зроблені автором висновки цілком обґрунтовані та відповідають поставленій меті роботи та її змісту. Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним у дисертаційній роботі. Результати дисертаційної роботи відповідають змісту статей, що надруковані у фахових журналах.

3. Зауваження та побажання.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена деяких недоліків:

1. В роботі використано метод ударно-вібраційної обробки вихідних сумішей $x-(SiO_2)+y-(\alpha,\gamma-Fe_2O_3)$, $x-(Al_2O_3)+y-(\alpha-Fe_2O_3)$ та $x-(SiO_2)+y-(TiO_2)$, де x -, y - відповідний масовий вміст компоненти, у механічному вібраційному млині Ardenne (Німеччина). На жаль, не наведено даних про енергонапруженість млина, що ускладнює порівняння одержаних результатів з результатами авторів, що використовували інші типи млинів та інші умови механоактиваційної обробки;
2. На стор. 67 і стор. 68 з посиланням на ПЕМ зображення зразку із складом $0.8SiO_2+0.2TiO_2$ до та після механоактивації (Рис. 3.1.6) йдеться про

- хімічний склад частинок та їх угруповань. Разом з тим в тексті дисертації не наведено відповідних даних елементного мікроаналізу чи електронної мікродифракції;
3. Електронна структура сумішей кристалічних Al_2O_3 та $\alpha-Fe_2O_3$ після ударно-вібраційної обробки практично не змінюється, в той час як зарядова ємність збільшується вдвічі. Однак достатнього пояснення цього ефекту в роботі не має.
 4. Є незначні технічні зауваження до тексту і рисунків дисертації. Так, в Табл. 4.2.1 (стор. 90) та Табл. 5.2.1 (стор. 110) наведено параметри ґратки та зміна параметрів ґраток в результаті механоактивації сумішей $x-SiO_2 + y-(\gamma-Fe_2O_3)$ та $x-SiO_2 + y-(\alpha-Fe_2O_3)$, відповідно, але не вказано, що це відноситься саме до оксидів заліза, як це випливає з тексту дисертації.


Однак перелічені зауваження не є принциповими, не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальших дослідженнях.

4. Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.


В цілому, незважаючи на зауваження, дисертаційна робота Яворського Ю.В. «Вплив механоактивації на електронну структуру сумішей наноксидів Si, Al, Ti, Fe і зарядові ємності літєвих джерел струму з катодами на їх основі» є закінченою кваліфікаційною працею, що відповідає п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567. Робота включає раніше не захищені наукові положення і отримані автором нові науково-обґрунтовані результати в області фізики твердого тіла. Дисертація містить в собі етапи теоретичних досліджень та лабораторних експериментів.

З урахуванням вищенаведеного вважаю, що Яворський Юрій Васильович заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач лабораторії будови рідких та аморфних металів Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник


О. Д. Рудь

Підпис О. Д. Рудя засвідчую:
учений секретар ІМФ ім. Г. В. Курдюмова
НАН України кандидат фізико-математичних наук


Є. В. Кочелаб

