

ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.30
Гавриленко Михаила Алексеевича на диссертационную работу
Захарова Никиты Сергеевича на тему:
**«Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их
трансформации при нагревании»**
по специальности **1.4.4. – Физическая химия**
на соискание учёной степени **кандидата химических наук**

Актуальность избранной темы

Материалы, полученные на основе наноразмерной биметаллической системы Fe-Pt (порошки, плёнки, нанокомпозиты) перспективны для использования в нано- микроэлектронике, магнитотехнике, в качестве сред хранения и записи магнитной информации со сверхвысокой плотностью, а также для создания постоянных магнитов – в связи с высокооцененными в литературе (рекордными для нанобиметаллических систем) значениями их магнитных характеристик. Применение наноструктурированной системы Fe-Pt в указанных технических областях возможно только при её построении в виде монофазных наноразмерных частиц (плёнок) упорядоченного интерметаллида $L1_0$ с эквиатомным соотношением компонентов. Однако, достичь высокой степени упорядоченности и как следствие, высоких значений магнитных характеристик в настоящее время не удаётся, поэтому актуальной задачей является изучение фазовых составов синтезируемой химическими методами системы Fe-Pt, а также процессов, происходящих при её нагревании и приводящих к формированию высокомагнитной фазы $L1_0$.

Научная новизна

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые предложена и обоснована схема формирования ГЦК–твёрдого раствора Fe-Pt в результате совместного восстановления прекурсоров металлов (сульфат железа (II) и гексахлороплатинат (IV) водорода) щелочным раствором гидразин-гидрата – единственного рентгендифракционно наблюдаемого в этих условиях продукта. Автором также впервые установлены схемы фазовых трансформаций, протекающих при нагревании наночастиц Fe-Pt в т.ч. с

формированием фаз интерметаллидов FePt и FePt₃ со структурами L1₀ и L1₂ соответственно из исходной (синтезируемой) фазы ГЦК–твёрдого раствора со структурой A1, с участием впервые обнаруженных рентгенодифракционно нерегистрируемых фаз. Новыми существенными результатами являются также установление существования верхнего предела растворимости Fe в Pt при формировании ГЦК–твёрдого раствора со структурой A1, наличие в исследуемой системе дифракционно нерегистрируемых фаз с относительно высоким содержанием Fe.

Достоверность полученных результатов

Достоверность результатов, полученных автором, подтверждается использованием современного высокоточного оборудования, большим объёмом взаимодополняющих экспериментов по исследованию различных физико-химических характеристик объектов, и их интерпретация в том числе с привлечением методов компьютерного моделирования и теоретических расчётов с последующим их сравнением с полученными экспериментальными результатами и с имеющимися литературными данными. Достоверность результатов диссертации основывается также на том, что основные её положения представлены автором на всероссийских и международных конференциях и опубликованы в журналах, индексируемых в международных базах Web of Science и Scopus.

Научная и практическая значимость полученных автором результатов

Выясненные автором схемы формирования наноразмерных частиц интерметаллида FePt со структурой L1₀ из синтезируемого химическим методом наноструктурированного твёрдого раствора Fe-Pt со структурой A1 являются весьма важными для решения известной в материаловедении проблемы создания постоянных магнитов с размерами до ≈ 10 нм с коэрцитивной силой до 90 кЭ.

Результаты исследования фазового состава и состава фаз исходных образцов, а также при их нагревании обобщают и расширяют знания в области материаловедения наноразмерных биметаллических сплавов.

Анализ содержания работы

Во введении автором приведена актуальность выбранной темы диссертационного исследования, сформулирована цель и задачи диссертации, представлена научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлены основные методы получения наноструктурированной системы Fe-Pt. Особое внимание уделено химическим методам получения в частности восстановлению водных растворов прекурсоров. Описаны основные процессы, протекающие в растворах при окислении восстановителей (тетрагидридоборат натрия и гидразин-гидрат) прекурсорами металлов. Обоснован выбор восстановителей и металлических прекурсоров. Представлены также имеющиеся в литературе данные о фазовых составах системы Fe-Pt и возможные причины недостижимости теоретических значений магнитных характеристик, которые автор связывает с недостаточной изученностью фазовых составов и составов фаз исходных (непрогретых) объектов и фазовых трансформаций в них, протекающих при нагревании.

Во второй главе представлена подробная методика синтеза системы Fe-Pt, а также и методики исследования её физико-химических характеристик. Особое внимание уделено рентгенодифракционным исследованиям в том числе при нагревании в режиме *in situ*.

В третьей главе представлены результаты исследования физико-химических характеристик наноструктурированной системы Fe-Pt в области высокого содержания Pt (до 22 ат. % Fe) такие как структурно-фазовые особенности исходных (синтезируемых) частиц, габитус и влияние на них используемого восстановителя при синтезе. Описаны результаты исследования фазовых трансформаций, протекающих при нагревании системы в исследуемой концентрационной области. Представлена также

обоснованная схема формирования частиц ГЦК–твёрдого раствора с высоким содержанием Pt в результате протекания Red-Ox реакций. Подробно описаны частицы рентгендифракционно невидимой фазы методами просвечивающей электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния, а также теоретических расчётов методом молекулярной динамики и доказана их кристалличность.

В четвёртой главе диссертации описаны результаты исследования физико-химических характеристик наноструктурированной системы Fe-Pt в концентрационной области существования интерметаллидов Fe_3Pt , FePt_3 и FePt со структурами $L1_2$ и $L1_0$ соответственно. Представлены схемы формирования из исходных рентгендифракционно регистрируемых фаз ($A1$ и $L1_2$) упорядоченных фаз интерметаллидов за счёт протекания твердофазных реакций с участием рентгендифракционно невидимых фаз. Представлены результаты расчётов отношений a/c фазы $L1_0$ в циклах нагревание–охлаждение.

Выводы, представленные диссертации, изложены лаконично и соответствуют основным экспериментальным результатам, представленным в работе. Список литературы, состоящий из 146-ти наименований оформлен в соответствии с принятым ГОСТом.

Из всего вышесказанного можно сделать вывод, о том, что диссертация соответствует предъявляемым требованиям к диссертациям на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Личный вклад автора

Личный вклад автора диссертации состоит в анализе имеющихся в настоящее время литературных данных по теме исследования, получении изучаемых объектов, получении экспериментальных данных и их обработке.

Текст автореферата соответствует основному содержанию диссертации.

Достоинство и недостатки

Диссертация обладает внутренним единством, полнотой изложения и главное – решением поставленных во введении задач. Стоит обратить внимание, что в работе представлен значительный объём экспериментальных результатов. Однако по материалу диссертации следует сделать некоторые замечания и вопросы.

1. Почему в качестве прекурсоров металлов были выбраны неорганические соединения сульфат железа (II) и платина(IV) хлористоводородная кислота? В то время как известно, что для получения металлов в катализе используют органические соединения такие как ацетилацетонат платины (II) и ацетилацетонат железа (II).
2. Автором были выбраны два восстановителя – гидразин-гидрат и тетрагидридоборат натрия, однако большая часть образцов была получена при использовании гидразин-гидрата. Чем обосновывается данный выбор?
3. Возможно ли заменить термин «рентгендифракционно нерегистрируемая фаза» рентгеноаморфной фазой?
4. Эквивалентно ли введённое во введении сокращение ВПРС (верхний предел растворимости при синтезе) используемому в третьей главе сокращению ВГР (верхняя граница растворимости)?
5. В таблице 2.1 указано, что в качестве прекурсора платины используется платина(IV)хлористоводородная кислота. Однако, в главе 3 при описании процессов совместного восстановления металлов используется ион $[PtCl_4]^{2-}$. Чем это обосновано?

Технические замечания

1. В таблице 1.3 не указана валентность платины, входящая в состав ацетилацетонат платины.
2. На рисунке 4.1 рефлекс фазы Fe-Pt (A1) в разы менее интенсивны, чем рефлекс кюветы.

Указанные выше замечания не снижают значимости полученных соискателем результатов и выводов диссертационного исследования, и носят уточняющий характер.

Заключение

Принимая во внимание вышеизложенное, считаю, что диссертационная работа Захарова Никиты Сергеевича на тему «Фазовые составы наноструктурированной системы Fe-Pt и их трансформации при нагревании» отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, изложенным в п. 2.1 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете и является законченной научно-квалификационной работой, а диссертант Захаров Никита Сергеевич заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

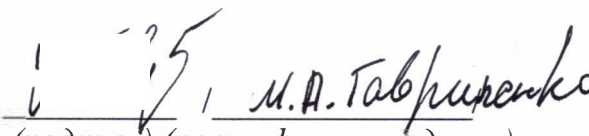
Я, Гавриленко Михаил Алексеевич, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Дополнительный член диссертационного
совета ДС.ТПУ.30,
доктор химических наук, доцент, профессор
отделения химической инженерии Инженерной
школы природных ресурсов
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Дата «21» 11 2023 г.

E-mail: glenke@tpu.ru

Тел.: +7-382-936444


(подпись) (расшифровка подписи)

Подпись Гавриленко М.А. заверяю

Учёный секретарь ТПУ, кандидат технических наук  Е.А.Кулинич