

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Денисовой Татьяны Александровны на диссертационную работу Прокопьева Дмитрия Андреевича «Магнитное состояние и структура наночастиц на основе 3*d*-металлов (Fe, Ni, Co) по данным ЯМР и ЯГР», представленную на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

В связи с потребностями миниатюризации различных технических устройств задача поиска и исследования наноразмерных систем, установления закономерностей изменения их физических характеристик важны с научной и практической точек зрения. Поэтому тема диссертационной работы Прокопьева Д.А., посвященная определению состава, структуры и магнитного состояния наночастиц на основе 3*d*-металлов (Ni, Fe, Co и их сплавов) несомненно представляется **актуальной**. В качестве основных методов исследования автор вполне обоснованно использует спектроскопию ЯМР на ядрах ^{61}Ni , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{13}C и мёссбауэровскую спектроскопию (ЯГР) ^{57}Fe , которые позволяют получить информацию о локальном окружении ядер, локальных электронных и магнитных полях на них. В дополнение к резонансным методам использован комплекс современных физических и физико-химических методов, таких как порошковая рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, измерения восприимчивости и перемагничивания, термический анализ и определение удельной поверхности наночастиц методом БЭТ.

Диссертация изложена на 133 страницах. Состоит из введения, главы-описания научной проблемы, методической главы, трех экспериментальных глав, заключения и списка литературы.

Введение посвящено обоснованию актуальности темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы. Указаны новизна, теоретическая и практическая значимость исследования; дано изложение основных положений,

выносимых на защиту.

В первой главе диссертации дан краткий обзор основных особенностей наноматериалов, указано области их применения. Рассмотрены наиболее распространённые методы получения и исследования наноразмерных на основе металлов и сплавов переходных металлов. Описаны различные механизмы, влияющие на изменения магнитных свойств наночастиц $3d$ -металлов, проявление которых может отразиться на результатах исследования локальными методами. Выявлены нерешенные проблемы, сформулированы задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию условий синтеза наночастиц и нанокompозитов на основе Ni или Fe и $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). Приведено описание оборудования, используемого в данной работе. Подробно излагаются условия регистрации спектров ЯМР.

В третьей главе приведены и проанализированы магнитные свойства и фазовый состав наночастиц на основе Ni, проведен анализ спектров ЯМР на ядрах ^{61}Ni , ^{13}C образцов нанокompозитов с различным составом оболочки. По данным ЯМР (совместно с данными ТГА) оценено значение намагниченности насыщения для наночастиц в углеродной оболочке. Изучено влияние состава оболочки на распределение наведённых локальных полей.

Четвертая глава посвящена обсуждению результатов предварительной аттестации и полученных спектров ЯМР ^{57}Fe для наночастиц на основе Fe. Исследовано влияние высокотемпературного отжига на магнитные свойства образцов. Проведён анализ распределения частиц по размерам. На спектрах ЯМР ^{57}Fe обнаружено изменение распределения наведённых полей для наночастиц с размерами меньше размера однодоменности. Совместно с данными ЯГР осуществлен анализ фазового состава образцов.

В пятой главе приведены результаты исследования наночастиц состава $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$). По данным ЯМР ^{57}Fe , ^{59}Co

проанализировано влияние изменения ближайшего окружения на распределение наведённых локальных полей. Рассмотрено влияние отжига на фазовый состав и магнитные свойства образца. Определен состав наночастиц с наибольшим значением намагниченности насыщения.

В заключении сформулированы основные выводы работы, из которых наиболее важными и обладающими **несомненной новизной** можно отметить следующие:

1. Установлено, что исследованные нанокomпозиты со структурой ядро@оболочка представляют собой гетерофазную систему, состав которой определяется условиями синтеза и отжига.
2. Для нанокomпозитов на основе Ni или Fe обнаружен наноразмерный эффект, заключающийся в сдвиге линии центрального перехода сигнала ЯМР в область больших частот относительно эталона для. Установлена природа обнаруженного эффекта.
3. Учет корректного фазового состава позволил объяснить резкое уменьшение намагниченности насыщения исследуемых наночастиц по сравнению с макроскопическими образцами

Новым и практически важным результатом является комплексные исследования наночастиц на основе Ni или Fe и $Fe_xCo_{1-x}@C$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$) методами ЯМР на ядрах ^{61}Ni , ^{57}Fe , ^{59}Co , ^{13}C и ЯГР ^{57}Fe , которые позволили определить магнитное состояние, состав и структуру нанокomпозитов очень малого размера, от единиц до 10-30 нм. Изучены особенности влияния размеров и типов оболочки наночастиц на состав и магнитные свойства образцов.

В целом работу отличает высокий уровень проведения ЯМР эксперимента, обработки и интерпретации полученных данных. Несомненным достижением диссертанта является регистрация четких сигналов ЯМР ^{61}Ni , ^{57}Fe , ^{59}Co на небогащённых нанообъектах с размерами порядка 10 нм.

Достоверность полученных результатов главным образом обеспечивается

их воспроизводимостью, а также тем, что в работе применялись широко апробированные методы регистрации спектров ЯМР и измерения параметров магнитной релаксации, корректность применения которых гарантирована многолетним опытом проведения подобных исследований, накопленным в лаборатории кинетических явлений ИФМ УрО РАН.

Замечания и вопросы, возникшие при анализе диссертационной работы.

1. Трудно согласиться с интерпретацией спектров ЯМР ^{13}C образца $\text{Ni}@C$, когда неоднородно уширенная форма сигнала композита в отличие от узких линий графена или графита трактуется только как набор состояний от «аморфного стеклообразного углерода» (правильнее – стеклоуглерода) или «высокодефектной структуры» (чего? – надо полагать, что углеродной оболочки). Однако автор совершенно упускает из виду тот хорошо известный факт, что взаимодействие магнитного момента ядра ^{13}C с неспаренными электронами *d*-металлов может существенно уширять линию ЯМР ^{13}C в твердом теле вплоть до ее ненаблюдения (см., например, P. Turano *et al.* // PNAS. –2010. – Vol. 107. P. 545).
2. Непонятно, отличаются ли углеродные оболочки наночастиц на основе Ni и Fe? На стр. 62 диссертации указано, что «оболочка наночастиц $\text{Ni}@C$ состоит из аморфного *стеклообразного* углерода». С другой стороны, на стр. 75 отмечено, что в наночастицах $\text{Fe}@C$ «толстый слой аморфного графита образует углеродную оболочку». Каким образом доказано, что в данном случае именно аморфный графит?
3. При обсуждении «существенных расхождений» значений намагниченности насыщения (табл. 4.6 диссертации на стр. 75) для образцов $\text{Fe}@C$ автор отмечает, что это связано «с погрешностью получения и обработки результатов, так и со спецификой резонансных методов исследования». Хотелось бы более четко представлять роль «погрешностей» и «специфики методов».
4. При анализе рентгенограмм исследованных объектов с целью определения

размеров кристаллитов учитывалась ли возможность существования в них микронапряжений, которые также могут приводить к уширению рефлексов?

5. В качестве замечания следует отметить, что в экспериментальной части не описаны методики определения значений наведенных полей, условий аппроксимации экспериментальных линий ЯМР ^{61}Ni , ^{57}Fe , ^{59}Co , на которых основываются, в частности, и выводы о фазовом составе исследованных нанокompозитов.

6. На рис.3.1 на стр. 51 диссертации обозначения образцов на дифрактограммах представлены в виде буквенных символов, о которых ничего не сказано в тексте. На спектрах ЯМР ^{59}Co на рисунке 5.9 (стр. 104) в верхней части почему-то указаны обратные соотношения атомов Fe и Co по сравнению с рис. 5.8 на стр. 102. Это опечатка?

7. К сожалению, в тексте диссертации присутствуют стилистические небрежности, которые искажают смысл величин и понятий:

– заголовок пункта 5.3.1 «Зависимость величины локального поля от ближайшего окружения наночастиц...», хотя по сути должно быть «Зависимость величины локального поля на ядрах ^{59}Co от их ближайшего окружения в наночастицах...»;

– на стр. 50 присутствует курьезная фраза «Оболочку из оксида никеля удаляли путем отжига в водороде при 573 К, а затем упаковывали в тефлоновую ампулу и закрывали парафином в сухом ящике (надо понимать – в боксе) в атмосфере аргона»;

– на мой взгляд, не существует понятия «равновесное состояние фазового состава» (стр. 50 и 66), а есть – «равновесный фазовый состав» и «равновесное состояние» определенной системы.

Перечисленные вопросы, замечания хотя и осложняют восприятие материала диссертации, но не касаются существа вынесенных на защиту положений и не снижают общей положительной оценки диссертации.

Результаты работы соответствуют теме заявленной специальности, а также цели и задачам, поставленным в диссертации. Личный вклад автора в диссертационную работу у оппонента не вызывает сомнений. Автореферат соответствует содержанию и основным научным положениям работы. Представленный в работе материал достаточно полно отражен в публикациях автора и прошел апробацию на международных и российских конференциях.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа «Магнитное состояние и структура наночастиц на основе 3d – металлов (Fe, Ni, Co) по данным ЯМР и ЯГР» является оригинальным, законченным и практически значимым научным исследованием и полностью соответствует критериям, установленным пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09. 2013 г. (с изменениями), предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, а ее автор, Прокопьев Дмитрий Андреевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.12. Физика магнитных явлений.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
главный научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института химии
твердого тела Уральского отделения РАН

 Денисова Татьяна Александровна

Почтовый адрес: 620290, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, ИХТТ УрО РАН.
Телефон: 8 (343) 374-52-19
e-mail: secretary@ihim.uran.ru

Подпись Т.А. Денисовой заверяю:
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.

О.А. Липина

30 сентября 2024 г.

с отзывом ознакомлен 03.10.2024



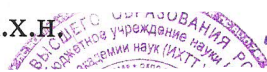
Прокопьев ДА

Сведения об официальном оппоненте
 по диссертации Прокопьева Дмитрия Андреевича на тему
 «Магнитное состояние и структура наночастиц на основе 3d –
 металлов (Fe, Ni, Co) по данным ЯМР и ЯГР» по специальности
 1.3.12. Физика магнитных явлений, представленной на соискание
 ученой степени кандидата физико-математических наук

Фамилия, имя, отчество	Денисова Татьяна Александровна
Гражданство	Российская Федерация
Ученая степень	доктор химических наук
Ученое звание	старший научный сотрудник
Наименование отрасли науки и специальности, по которой защищена диссертация	02.00.04 – физическая химия
Место работы :	
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИХТТ УрО РАН
Почтовый адрес, индекс организации	620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
Адрес официального сайта в сети «Интернет»	https://www.ihim.uran.ru
Должность	главный научный сотрудник
Структурное подразделение	лаборатория квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского
Телефон	8 (343) 374-52-19
Адрес электронной почты	secretary@ihim.uran.ru
Список основных публикаций за последние пять лет по теме диссертации (не более 15 публикаций)	
1. M.S. Koroleva, I.V. Piir, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova, E.I. Istomina. Li- and Mg-codoped bismuth niobate pyrochlores: synthesis, structure, electrical properties. // <i>Solid State Ionics</i> . – 2019. – V.332. – P.34-40. 2. N.I. Medvedeva, A.L. Buzlukov, A.V. Skachkov, A.A. Savina, V.A. Morozov, Y.V. Baklanova, I.E. Animitsa, E.G. Khaikina, T.A. Denisova, S.F. Solodovnikov. Mechanism of sodium-Ion diffusion in alluaudite-type Na ₅ Sc(MoO ₄) ₄ from NMR experiment and <i>ab Initio</i> calculations. // <i>Journal of Physical Chemistry C</i> . – 2019. – V.	

123. – P. 4729–4738.
3. N.S. Saetova, A. A. Raskovalov, B.D. Antonov, T.A. Denisova, N.A. Zhuravlev. Structural features of $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses: experiment and molecular dynamics simulation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2020. – V. 545. – 120253.
 4. A.L. Buzlukov, I.Yu. Arapova, Y.V. Baklanova, N.I. Medvedeva, T.A. Denisova, A.A. Savina, B.I. Lazoryak, E.G. Khaikina, M. Bardet. Coexistence of three types of sodium motion in double molybdate $\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6$: ^{23}Na and ^{45}Sc NMR data and *ab initio* calculations // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2020. – V.22, – P.144–154.
 5. D.M. Zakharov, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova, A.S. Belozеров, A.Yu. Stroeva, E.G. Vovkotrub, A.S. Farlenkov, M.V. Ananyev. Catalytic methane activation over $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ proton-conducting oxide surface: a comprehensive study // *Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 394 – P. 67–82.
 6. A.L. Buzlukov, N.I. Medvedeva, D.V. Suetin, A.V. Serdtsev, Y.V. Baklanova, S.F. Solodovnikov, A.P. Tyutyunnik, T.A. Denisova, O.A. Gulyaeva. Revealing sodium-ion diffusion in alluaudite-type $\text{Na}_{4-2x}\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$, (M = Mg, Zn, Cd) from ^{23}Na MAS NMR and *ab initio* studies // *Journal of Solid State Chemistry* – 2021. – V. 293. – P. 121800.
 7. A.V. Khodimchuk, D.M. Zakharov, N.A. Shevyrev, A.S. Farlenkov, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova, M.V. Ananyev. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope exchange for yttria stabilised zirconia in dry and humid oxygen // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – Is.38. – P. 20023-20036.
 8. А.Л. Бузлуков, Д.С. Федоров, А.В. Сердцев, И.Ю. Котова, А.П. Тютюнник, Д.В. Корона, Я.В. Бакланова, В.В. Оглобличев, Н.М. Кожевникова, Т.А. Денисова, Н.И. Медведева. Ионная подвижность в тройных молибдатах и вольфраматах натрия со структурой NASICON. // *ЖЭТФ*. – 2022. – Т. 161. – №1. – С. 53-64.
 9. D.S. Fedorov, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, D.V. Suetin, A.P. Tyutyunnik, D.V. Korona, L.G. Maksimova, V.V. Ogloblichev, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva. Sodium diffusion in scheelite-type $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Na}_4\text{Zr}(\text{MoO}_4)_4$ // *Ceramics International*. 2022. V.48: P. 32338–32347.
 10. A. Dmitriev, A. Esaulkov, E. Vladimirova, V. Zhuravlev, O. Reznitskikh, N. Zhuravlev, T. Denisova, M. Kuznetsov. Formation of an active layer for charge accumulation in NiCo_2O_4 spinel // *J. Power Sources* – 2023. – V. 554. – P. 232319.
 11. D.S. Fedorov, A.L. Buzlukov, Y.V. Baklanova, T.A. Denisova, D.V. Suetin, N.I. Medvedeva, L.G. Maksimova, D.V. Korona, T.S. Spiridonova, A.P. Tyutyunnik, I.Yu. Arapova, S.F. Solodovnikov. Mechanism of sodium diffusion in $\text{Na}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{Zr}_x(\text{MoO}_4)_4$ (M = Y, La, Bi; $0 \leq x \leq 0.1$) revealed from ^{23}Na NMR, impedance spectroscopy and *ab initio* calculations. // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – P.40551–40559.
 12. S.N. Marshenya, A.D. Dembitskiy, D.S. Fedorov, A.G. Scherbakov, I.A. Trussov, O. Emelianova, D.A. Aksyonov, A.L. Buzlukov, N.A. Zhuravlev, T.A. Denisova, N.I. Medvedeva, A.M. Abakumov, E.V. Antipova, S.S. Fedotov. NaGaPO_4F – αKTiOPO_4 -structured solid sodium-ion conductor // *Dalton Trans.* – 2023. – V. 52. – P. 17426.

Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН, к.х.н.



О.А. Липина