

ВІДГУК

офіційного опонента Рудя Олександра Дмитровича

на дисертаційну роботу

Малоштана Сергія Миколайовича

**"Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних
модифікацій вуглецю",**

поданої на здобуття ступеня доктора філософії

з галузі знань 10 – Природничі науки

за спеціальністю 103 – Науки про Землю

1. Актуальність теми дисертації та її зв'язок із науковими програмами.

Дисертаційна робота С. М. Малоштана присвячена актуальному науково-технічному завданню – розробці засад флюїдного синтезу алотропних модифікацій вуглецю. Оскільки у науковому співтоваристві відсутня єдина думка щодо Р-Т параметрів стабільності фаз вуглецю, розробка нового експериментального методу за умов надкритичного газу має високе фундаментальне та прикладне значення. З точки зору фізики конденсованого стану та фізики дисперсних систем, дослідження фазових діаграм вуглецю є класичним, але досі не вичерпаним напрямом. Особливий інтерес викликає механізм формування метастабільних станів у гетерогенних системах «тверде тіло – надкритичний флюїд». Сергій Миколайович Малоштан запропонував фізично обґрунтовану модель переходу вуглецевої та металевої матриці прекурсору в кубічну структуру під дією хімічного та баричного потенціалів флюїду. Дослідження безпосередньо пов'язане з новим науковим напрямом моделювання процесів мінералоутворення в закритих флюїдних системах в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України.

2. Загальна характеристика роботи.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку умовних позначень та скорочень, списку використаних джерел із 145 найменувань. Матеріали роботи викладено на 135 сторінках, вона містить 19 таблиць та 75 рисунків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, надано інформацію щодо зв'язку роботи з науковою тематикою Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М. П. Семененка НАН України, сформульовано мету та задачі досліджень, вказано об'єкт, предмет та методи досліджень, викладено наукову новизну та практичне значення, а також відомості щодо особистого внеску здобувача, апробації отриманих результатів, публікацій.

У першому розділі - Загальні уявлення про флюїди, проведено аналіз наукових робіт, пов'язаних з тематикою дисертації. Доведено що флюїд – це особливий стан речовини. Показано вклад українських вчених у розвиток даного напрямку, зокрема Ю.П. Мельника, який вперше у 1978 р. запропонував використовувати термін "флюїд" як характеристику IV-го стану речовини. Висвітлено роль флюїдів у природі – флюїдні включення в мінералах, роль потоків CO₂-флюїду в мінералоутворенні, гідротермальні утворення Карпат, Донбасу, Криму, що пов'язані з вуглеводневими флюїдами.

У другому розділі - Фази вуглецю: історичний огляд, наведено інформацію про основні алотропні модифікації вуглецю – графіт та діамант, їх кристалічну структуру та властивості. Також показано існування проміжних алотропних форм вуглецю, які відрізняються будовою кристалічної ґратки і фізико-хімічними властивостями, зокрема густиною. Проаналізовано літературні дані щодо термодинаміки утворення діаманту в умовах високих тисків ($P > 4$ ГПа) і температур традиційними методами у системі метал-графіт та у середовищі надкритичних газів (флюїдів) при досить низькому тиску (0,5—2,5 ГПа). Наведено історичну довідку про відкриття графіту з

кубічною ґраткою у мінералах та природних копалинах, а також його штучного синтезу. Проаналізовані дані щодо його кристалографії. Запропоновано новий підхід до інтерпретації процесів формування фаз високого тиску (діамант, кубічний нітрид бору, арагоніт, чорний фосфор та ін.).

У третьому розділі дисертаційної роботи наведено методику проведення експериментів та перелік використаного обладнання. Особлива увага приділяється розробці за участі автора обладнання для синтезу кристалів і сполук та технологічних основ флюїдного синтезу кристалів. Серед існуючих методів синтезу кристалів флюїдний синтез вирізняється універсальністю. Завдяки йому отримано широкий спектр сполук: прості елементи (C, S), оксиди (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V_2O_5 , FeO , гематит Fe_2O_3 , магнетит Fe_3O_4), нітриди (BN , Si_3N_4), оксинітриди ($\text{B}_x\text{N}_y\text{O}$) та сульфід. З метою оптимізації експериментів проведено термодинамічні розрахунки. Для реалізації методу флюїдного синтезу (ФС) було розроблено низку установок газового високого тиску, які відрізняються від існуючих варіантів газостатів конструкцією вузлів нагріву. Зокрема, застосовано установки з зовнішнім нагрівом та з внутрішнім нагрівом. Така модифікація дозволила розширити діапазон робочих параметрів і забезпечити синтез широкого спектра сполук у різних фізико-хімічних умовах.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений експериментальним результатам з синтезу штучних вуглецевих алотропів – кубічного графіту (Гк), діаманту, аморфного вуглецю, та їх аналізу. Наведено отримані дисертантом кристалографічні параметри кубічної модифікації графіту у порівнянні з отриманими іншими авторами, в тому числі розраховані теоретично. Експериментально встановлено, що при синтезі вуглецевих структур із вихідної сировини (сажі або активованого вугілля) домінуючою фазою є кубічний графіт. При цьому індукування Гк із сажі відбувається за більш високих параметрів температури та тиску, тоді як для активованого вугілля вирішальним чинником є тривалість процесу за дещо нижчих Р-Т

параметрів. Детальний аналіз експериментів свідчить, що кубічний графіт може бути отриманий із різних вихідних речовин в умовах реалізації флюїдного синтезу. Оптимальні режими синтезу Гк у середовищі CO_2 залежно від вихідної речовини такі:

для сажі: $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 180\text{ МПа}$, $\tau = 6$ годин;

для активованого вугілля: $T = 620\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 180\text{ МПа}$, $\tau = 22$ години.

За цих умов кубічний графіт формується з найдосконалішою структурою.

П'ятий розділ містить обговорення основних результатів роботи та рекомендації щодо оптимальних складів синтезованих матеріалів.

У висновках належним чином відображено одержані автором результати, що розкривають наукові та практичні досягнення, отримані в процесі дисертаційного дослідження, які сприяли розв'язанню поставленого в дисертаційній роботі науково-прикладного завдання.

3. Оцінка наукового рівня дисертації і наукових публікацій здобувача.

Виклад матеріалів дисертації є послідовним та відображає усі основні характеристики досліджуваних матеріалів. Під час постановки експериментів та аналізу отриманих даних дисертант використав широкий набір методів. До основних можна віднести розроблену методику флюїдного синтезу та створене обладнання, електронну мікроскопію, рентгенофазовий та ДТА аналізи, вимірювання мікротвердості та числове моделювання структури нових модифікацій вуглецю. Оволодіння цими методиками дозволило дисертанту в повній мірі виконати поставлені завдання і здобути необхідний досвід. Основні результати роботи висвітлені у 1 монографії, 6 статтях (із них 3 — у виданнях, що індексуються базою Scopus) та 12 публікаціях у матеріалах міжнародних науково-практичних конференцій. Повнота публікацій цілком відповідає вимогам МОН України.

4. Наукова новизна і ступінь обґрунтованості наукових положень, сформульованих у дисертації.

Дисертаційна робота виконана на високому науковому рівні з дотриманням усіх методичних вимог. Ступінь обґрунтованості є високим завдяки масштабній експериментальній базі. Теоретичні та ретроспективні розрахунки реакції Будуара з надкритичним CO₂ детально перевірені за допомогою надійних інструментальних методів (рентгенографії, растрової електронної мікроскопії, мікрозондового аналізу та вимірювань мікротвердості). До основних результатів дисертації можна віднести наступні:

- Вперше комплексно систематизовано положення нового методу отримання кристалів – флюїдного синтезу.
- Експериментально доведено стійке існування фази кубічного графіту Г_к в умовах надкритичних параметрів газу при значно нижчих (на порядок) Р-Т параметрах, ніж у традиційних промислових методах.
- Ідентифіковано нову алотропну кубічну фазу C₉₆ з розміром елементарної комірки 8,95 Å та топологією KFI, що розширює уявлення про вуглецеві цеоліти з sp²/sp³ гібридизацією валентних електронів.
- Уточнено існуючі та запропоновано нові структурні дані для кубічного графіту (параметри ґратки, міжплощинні відстані).

5. Практичне значення одержаних результатів.

Результати мають виражену практичну спрямованість для матеріалознавства, нанотехнологій та створення нових функціональних матеріалів (акумулятори водню, надтверді захисні покриття, пористі низькодіелектричні структури). Спосіб синтезу захищено патентом України. Окрім цього, отримані результати можна використовувати як довідковий матеріал.

6. Зауваження до дисертаційної роботи:

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

1. Автор наводить детальні залежності виходу кубічного графіту від тиску, температури й часу. У порядку дискусії, для поглиблення фундаментальної складової праці, хотілося б бачити детальніший теоретичний опис кінетики нуклеації кристалів у надкритичному флюїді діоксиду вуглецю безпосередньо на мікроструктурному рівні.
2. При описі нової кубічної фази C96 (вуглецевого цеоліту) доцільно було б розширити інформацію щодо меж її термічної стабільності під час тривалого нагрівання в інертному середовищі.
3. На деяких дифрактограмах вуглецевих матеріалів, напр. рис. 38, рис. 39, не наведено фазовий склад і відповідні індекси Міллера. При цьому дифракційні піки на рис.41, які приписуються кубічному графіту, є слабо інтенсивними, що ускладнює точне встановлення їх положення, а в тексті не наведені індекси Міллера і відповідні міжплощинні відстані. Бажано було б надати експериментальні дифрактограми більш високої якості.
4. На рис. 40 на електронограмах не вказані осі проекції, а на рис. 44 ось проекції не відповідає вказаній [001]. В таблиці 18 в середньому стовпці дані наведено в нанометрах, а не в ангстремах.
5. В тексті дисертації одночасно вживаються різні позначення хімічних елементів, наприклад, вуглець і карбон, водень і гідроген.

Зазначені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

7. Загальні висновки.

Дисертація Малоштана Сергія Михайловича, яка виконана у відділі «Мінералогічний музей імені академіка В.І. Вернадського» Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, становить собою самостійну наукову розробку, має значне теоретичне і прикладне значення. Дисертаційна робота є завершеною кваліфікаційною науковою роботою, що має внутрішню єдність, характеризується системністю, базується

на фундаментальних положеннях сучасної науки і свідчить про особистий внесок автора в науку, містить нові науково обґрунтовані результати, які не викликають сумніву.

Зміст роботи повністю відповідає спеціальності 103 «Науки про Землю» та цілком розкриває назву «Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю». Перевірка рукопису дисертації та наукових праць дисертанта не показала ознак фальсифікації результатів роботи, плагіату чи будь-яких інших порушень академічної доброчесності. Мова та стиль дисертації відповідають вимогам до науково-технічних текстів та публікацій. Відмічені недоліки роботи не мають вирішального значення щодо формулювання наукової новизни та оцінки дисертації в цілому.

Робота відповідає вимогам, які ставляться наказом Міністерства освіти і науки України від 12.01.2017 р. №40 “Про затвердження Вимог до оформлення дисертації”, Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. №44 “Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії” (зі змінами).

Здобувач Сергій Михайлович Малоштан заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 103 - Науки про Землю».

Офіційний опонент:

завідувач відділу фізики дисперсних систем

Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

доктор фіз.-мат. наук, професор



Олександр РУДЬ

Підпис О.Д. Рудя засвідчую.

Учений секретар ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України,

кандидат фіз.-мат. наук



Марина САВЧУК

1 вересня 2026 р.

