

Відгук

офіційного опонента

на дисертацію Мокляка Володимира Володимировича «Фізико-хімічні засади функціонування літєвих джерел струму на основі наноструктурованих сполук заліза», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми. На сьогоднішній день літєві джерела струму є найбільш сучасними електрохімічними пристроями генерації електричної енергії. Дослідження спрямовані на підвищення їх питомих експлуатаційних характеристик є актуальними, оскільки визначаються пріоритетними потребами всіх без винятку галузей промисловості – від індивідуальної електроніки та резервного накопичення енергії з відновлюваних джерел до електротранспорту. Науковий пошук шляхів вирішення цілої сукупності практичних потреб у цій області ведеться, в першу чергу, у площині збільшення щільності енергії електрохімічних джерел та збереженні чи зниженні ціни одиниці потужності електричного струму, що виробляється, при виконанні вимог технологічної та екологічної безпеки. Це забезпечується шляхом цілеспрямованого пошуку та апробації нових функціональних наноструктурованих матеріалів з контрольованими чи наперед заданими фізико-хімічними властивостями, які б дозволяли забезпечувати високе значення ємності джерела енергії і стабільність його роботи в різних режимах, оборотність і відтворюваність інтеркаляційних фазових переходів, а також високі значення коефіцієнта дифузії іонів Li^+ в структурі катоду. При цьому важливими стають питання встановлення взаємозв'язків між структурно-морфологічними й електрохімічними властивостями катодних матеріалів та вдосконалення методів контролю і цілеспрямованої зміни їх фізико-хімічних властивостей.

В цьому сенсі, дисертаційна робота Мокляка В.В. є актуальною і важливою, оскільки мета роботи передбачала встановлення закономірностей формування наноструктурованих систем заданого складу на основі оксидів і фторидів заліза та з'ясування механізмів перебігу електрохімічних струмотворчих реакцій при апробації даних матеріалів в якості катодних компонент літєвих джерел струму. Аналізуючи сучасні літературні дані за цією проблематикою, слід зазначити, що тематика аналізованої дисертаційної роботи знаходиться у фокусі актуальних проблем сучасного матеріалознавства. При цьому вибір для вивчення в роботі сполук $Fe/O(F)$ забезпечує синергетичний ефект цілого ряду факторів: з одного боку, використання найбільш сильних аніонів O^{2-} та F^- забезпечує формування практично повного іонного зв'язку, що покращує перебіг електрохімічних реакцій, а з іншого – застосування перехідного катіону $Fe^{3+/2+}$, із наявними валентними d -орбіталями, дозволяє утворювати дешеві, потужні й екологічно безпечні структури з різним числом хімічних зв'язків і, таким чином, створює передумови до формування проміжних сполук включення при інтеркаляції літію в матеріал катоду. Це свідчить також про додаткову вмотивованість і актуальність представлених результатів. Кожна із задач, поставлених в роботі, є логічно побудованою, містить конкретні завдання і відображає важливі питання досліджуваної проблеми. Для їх вирішення автором було вдало підібрано взаємодоповнюючі експериментальні методики і використано сучасні наукові підходи при аналізі, інтерпретації та узагальненні

експериментальних даних. Слід також зазначити важливість результатів даної дисертаційної роботи для подальшого розвитку фундаментальної науки в сфері фізико-хімії оксидних та фторидних наносистем.

Дисертація виконана в спільній лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і була складовою частиною науково-дослідницької тематики цих структур, зокрема «Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії» (№ 0114U001128, НАН України), «Нанокompозити мезопористий вуглець/сульфіди, оксиди та фториди металів в системах накопичення та генерації енергії» (№ 0115U002264, МОН України), «Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза» (№ 0112U001659, МОН України) та інших, а також містить результати, які входили до міжнародного проекту «Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії» (№ 0109U007767, МОН України, UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID США).

Структура та зміст дисертації. Робота складається з анотацій (українською та англійською мовами), вступу, семи оригінальних розділів, загальних висновків, списку літературних джерел (331 найменування) та додатків в яких приведено перелік публікацій автора за темою дисертації і відомості щодо апробації отриманих в роботі результатів. Обсяг дисертації становить 360 сторінок тексту, який включає 173 рисунки і 31 таблицю. Таким чином, вимоги щодо структурування роботи та її обсягу автором були дотримані. Матеріали дисертації опубліковані у 55 публікаціях, у тому числі в 27 статтях у фахових журналах, зокрема 16 із них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз Scopus та/або Web of Science, матеріалах 26 міжнародних конференцій та 2 патентах України на винахід.

У вступі добре обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено об'єкт і предмет досліджень, наукову новизну та практичне значення результатів, подано інформацію щодо застосованих методів досліджень.

У першому розділі представлено літературний огляд, в якому послідовно викладено та критично проаналізовано сучасний стан проблеми розробки та побудови літєвих джерел струму на основі оксидів та фторидів заліза, а також висвітлено основні досягнення та здобутки світової науки у цій сфері. Зроблено акцент на висвітленні питань підвищення енергоефективності електрохімічних пристроїв за умови зменшення їх собівартості. Грунтуючись на цьому аналізі автор приходять до висновку, що значними перспективами володіє розробка новітніх катодних наноструктурованих матеріалів. Це дозволяє вирішити дві нагальні проблеми – забезпечення хорошого іонного транспорту в структурі катода та підвищення електропровідності катодного матеріалу. На основі аналізу стану проблеми були сформульовані мета і задачі роботи, які полягають: у встановленні взаємозв'язків між технологічними умовами синтезу та структурно-фазовими, морфологічними і електрохімічними властивостями матеріалів; детальному з'ясуванні механізмів струмотворчих реакцій та проблематики збереження структурної стабільності матеріалів під час їх перебігу; створенні оптимальних катодних композицій для досягнення

максимальних значень енергоємнісних параметрів та кулонівської ефективності відповідних літійових джерел струму.

Другий розділ дисертації присвячений аналізу та узагальненню механізмів формування оксидних сполук заліза у наноструктурному стані. Здобувачем було обрано золь-гель технологію для отримання оксидних фаз заліза, проведено її модифікацію, яка полягає у запобіганні авто відпалу, та здійснено ґрунтовні дослідження процесів утворення металорганічного ксерогелю на етапах гідролізу й нуклеації, що дозволило розкрити механізми формування мезопористої структури та встановити технологічні умови, які забезпечують отримання наноструктурованих оксидів заліза із заданими морфологічними характеристиками. Зокрема, аналіз процесів гідролізу й нуклеації дозволив автору обґрунтовано вибрати характерні діапазони значень *pH* реакційного середовища, при яких має місце формування двох різних типів моноядерних гідрокомплексів цитрату заліза. Виявлено, що молярна концентрація прекурсорів, тип реакційного середовища, величина *pH* та умови термообробки золів впливають на склад і морфологію синтезованих ксерогелів кристалогідрату цитрату заліза. Варто також відзначити детальний опис експериментальних методик, послідовний аналіз й прогнозування шляхів формування кінцевих продуктів. Зокрема, припущення автора, що морфологія ксерогелів є ключовим фактором для отримання наноструктурованих форм оксидів заліза свідчить про глибоке розуміння фізики явищ, що лежать в основі застосованих методик.

В третьому розділі дисертації викладені результати досліджень взаємозв'язків між умовами синтезу наноструктурованих форм оксидів заліза та їх структурно-фазовими характеристиками, морфологією, магнітною та електронною структурою. Зокрема, основним результатом III розділу можна вважати висновок про те, що виявлено чіткий взаємозв'язок між внутрішньою будовою сформованих металорганічних ксерогелів та фазовим складом й морфологічними характеристиками отриманих в результаті їх термообробки кінцевих оксидних сполук заліза. Для випадку розвиненої макропористої структури ксерогелю (зразки МПБ) розроблено модель утворення мезопористого магеміту, суть якої полягає в паралельному перебігу двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладання металоорганічної сполуки та спікання утворених при цьому частинок магеміту. В результаті отримано слабокристалічний нанодисперсний магеміт із мезопористою структурою з максимальним значенням питомої площі поверхні $164 \text{ м}^2/\text{г}$, діаметром пор 2-7 нм та розміром частинок ≈ 7 нм. Оригінальним підтвердженням наноструктурованого стану синтезованих матеріалів та дефектності приповерхневих шарів наночастинок є проведені оптичні дослідження, що дозволили не тільки встановити характерні значення ширини забороненої зони синтезованих матеріалів, але й формування енергетичних станів, нехарактерних для мікрочастинкового матеріалу, внаслідок утворення проміжних приповерхневих структур та включенням у них домішкових атомів (зокрема атомів вуглецю). Встановлено, що основним фактором, який зумовлює збільшення розмірів наночастинок в кінцевому продукті та підвищує ймовірність формування фази гематиту є щільність ксерогелю – збільшення щільності призводить до зростання температури терморозкладу ксерогелю.

Для четвертого розділу дисертації ключовим моментом стало встановлення механізмів дегідратації трифторидів заліза у різних середовищах та пошук технологічних умов для формування високопровідних наноконструктивів на їх основі, що базуються на застосуванні методів контрольованого термічного розкладу, гідротермального та сольвотермального синтезів. Дотичною проблемою, з якою справився дисертант у цьому розділі, було вирішення питання однозначної ідентифікації кристалічної структури фази β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ шляхом модифікації її кристалографічного базису іонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g) за умови надструктурного впорядкування молекул H_2O .

У п'ятому розділі автор навів результати досліджень взаємозв'язків між фізико-хімічними характеристиками синтезованих наноструктурованих фторидів заліза й композитів на їх основі та умовами отримання цих матеріалів. Проведений критичний аналіз отриманих результатів дозволив здобувачу оптимізувати функціональні властивості синтезованих матеріалів та представити умови формування наноструктурованих систем фторидів заліза, властивостями яких можна керувати ще на етапі їх отримання. Зокрема, встановлено межі температурних діапазонів стабільного існування фаз фторидів заліза різного ступеня гідратованості, доведено ефективність застосування транспортного інертного газу (аргону) для форсованого видалення молекул води із зони перебігу дегідратаційних переходів, що дозволяє контролювати температурну межу початку формування паразитної фази гематиту, та запропоновано моделі дегідратаційних структурних трансформацій.

Розділи VI та VII присвячені апробації найбільш перспективних зразків синтезованих наноструктурованих залізовмісних сполук оксидів й фторидів в якості активної компоненти електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії. В кожному з них послідовно і логічно оцінено енергетичні й ємнісні характеристики макетів електрохімічних джерел струму на основі досліджуваних матеріалів, запропоновано механізми й моделі перебігу струмотворчих процесів, виявлені та проаналізовані основні фактори, що впливають на ємнісну деградацію літійових джерел струму та доведено вплив структурно-морфологічних характеристик наноструктурованих оксидів й фторидів заліза, як основного фактору, на прояв їх електрохімічних властивостей. Зокрема, у випадку використання в якості основи катоду літійових джерел струму мезопористого магеміту ($S_{\text{пит}} = 164 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 2\text{-}7 \text{ нм}$) величина питомої ємності становить $890 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ при розряді до $0,5 \text{ В}$, а цикльована ємність при густині струму $0,1 \text{ С}$ – близько $250 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$. При апробації наноструктурованих фторидів заліза максимальні значення питомої ємності $920 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ досягнуто для фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$. Початкова цикльована ємність цього матеріалу становить $180 \text{ А}\cdot\text{год}/\text{кг}$ при збереженні величини кулонівської ефективності на рівні 54% на 50-му циклі.

Всі розділи належно структуровані, виклад інформації послідовний і логічний.

Висновки дисертації є добре аргументованими і ґрунтовними. Вони повністю відображають основні результати досліджень автора і вказують на досягнення поставленої мети.

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень. Достовірність наукових результатів і висновків, сформульованих у роботі, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною постановкою експериментальних завдань та узгодженістю модельних

уявлені з експериментальними даними. Аналіз отриманих експериментальних результатів дисертаційної роботи Мокляка В.В. свідчить про високий рівень планування та виконання експериментальних досліджень. Усі емпіричні дані піддавались математичній обробці. Достовірність отриманих результатів підтверджується порівнянням результатів, отриманих різними методами, як це зроблено, зокрема, при дослідженні структурних особливостей досліджуваних матеріалів чи вивченні процесів трансформацій кристалічних ґраток базових фаз при інтеркаляційному включенні іонів літію в їх структуру із використанням «перехресного аналізу» даних месбауерівської спектроскопії та X-променевого структурно-фазового аналізу. З огляду на це, можна зробити висновок, що представлені у дисертації Мокляка В.В. експериментальні результати є достовірними.

Про наукову обґрунтованість результатів та висновків дисертаційної роботи Мокляка В.В. в повній мірі свідчить кількість і якість опублікованих наукових праць та їх апробація на міжнародних конференціях різного рівня.

Наукова новизна. Аналізуючи усі розділи дисертації Мокляка В.В. можна зробити висновок, що вона містить як окремі, так і загальні наукові положення і здобутки, які дозволили автору прийти до низки важливих висновків. Зокрема, здобувач зробив вдалу спробу узагальнити особливості формування оксидних й фторидних фаз заліза у наноструктурованому стані, описати основні тенденції впливу технологічних умов проведення синтезу на можливість керування їх структурно-морфологічними параметрами та, зрештою, отримати кінцевий матеріал з адаптованими для конкретної сфери застосування властивостями. Серед найбільш вагомих наукових результатів, вперше отриманих автором, слід відмітити такі:

1. Встановлено механізми формування мезопористої структури для оксидів заліза, на основі яких розроблено та апробовано ефективні методики синтезу наноструктурованих форм цих матеріалів із контрольованим значенням питомої площі поверхні до $160-170 \text{ м}^2/\text{г}$, розподілом пор в діапазоні 2-7 нм і розміром наночастинок близько 7 нм.

2. Здійснено комплексні дослідження терморозкладу кристалогідратів трифториду заліза в різних атмосферах (повітря, атмосфера продуктів розкладу, інертна атмосфера) на основі чого розкрито механізми дегідратації цих матеріалів та розроблено модель термоіндукованих структурних трансформацій кристалогідрату $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, яка передбачає диспергування матеріалу при видаленні молекул H_2O із позицій (2b) та (8g) та формування в результаті наноструктурованого стану дегідратованих фаз фторидів заліза.

3. Вирішено проблему однозначної ідентифікації кристалічної структури фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ методом X-променевого структурно-фазового аналізу шляхом модифікації її кристалографічного базису для іонів F^- та O^{2-} в позиціях (8g) за умови надструктурного впорядкування молекул H_2O , в результаті якої усувається спотворення координаційних октаедрів $[\text{FeF}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.

4. З'ясовано вплив температурних та розмірних ефектів на перебіг фазового переходу "магнітовпорядкований стан – суперпарамагнітний стан" для наночастинок фази $r\text{-FeF}_3$ та встановлено характерні значення критичних розмірів монодомених наночастинок цієї фази ($D = 23-24 \text{ нм}$), що є відповідно розмірною межею стабільного існування цих двох станів.

5. Встановлено альтернативний механізм перебігу струмотворчих процесів в літєвих джерелах струму на основі трифторидів заліза, який передбачає формування інтеркаляційної фази включення $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ із структурою *1a3d*.

6. З'ясовано, що основною причиною деградації літєвих джерелах струму на основі наноструктурованих сполук заліза є інтеркаляційно-індукована аморфізація катодних матеріалів. Для оксидів заліза цьому сприяють необоротні трансформації структури при відновленні іонів заліза, а для трифторидів заліза свій вклад вносить накопичення фаз впровадження LiF та Fe^0 .

Практична цінність. Представлена здобувачем дисертаційна робота містить інтерпретовані результати та конкретні науково-обґрунтовані висновки щодо оптимізації механізмів формування наноструктурованих станів сполук заліза з структурно-морфологічними характеристиками, які визначаються ще на етапі їх отримання. Загальні підходи до аналізу функціональних властивостей наноструктурованих оксидів та фторидів заліза можна узагальнити на широкий спектр сполук перехідних *3d*-металів в наноструктурованому стані, що має прикладне значення в галузі матеріалознавства і, зокрема, розвитку фундаментальних засад у сфері фізики оксидних та фторидних наносистем.

Крім того отримані в ході виконання дисертаційної роботи кінцеві катодні матеріали на основі оксидів й фторидів заліза, а також науково підтверджені взаємозв'язки їх структурно-морфологічних й електрохімічних характеристик, можуть бути використані в галузі електрохімічної енергетики для створення промислових прототипів високоефективних первинних і вторинних джерел живлення.

Свідченням практичної цінності результатів дисертаційної роботи є також їх фіксація в охоронних документах – двох патентах України на винахід. Матеріали дисертації можуть використовуватись при викладанні спецкурсів циклу «Фізика і хімія наносистем», «Нанотехнології», «Електрохімія», «Матеріалознавство», що також має вагоме значення.

Разом з тим, стосовно дисертаційної роботи є певні зауваження:

1. Для систем зразків, так званих мезопористого (МПБ) та нанодисперсного (МДБ) магеміту, що були синтезовані при однакових молярних концентраціях водних розчинів прекурсорів, характерною є наявність в обох випадках мезопористої структури. Виникає питання, чому система МДБ класифікується автором як нанодисперсна?

2. З тексту дисертації не зрозуміло, чи можна застосувати запропоновані автором механізми формування мезопористої структури оксидів заліза у випадку синтезу зразків гематиту, так званої системи ГДА, для якої було встановлено перебіг процесів автогоріння. Якщо так, то чи існують відмінності у формуванні морфології цих оксидів заліза?

3. Методом ІЧ-спектроскопії автором виявлено існування карбоксильних груп в складі кінцевого продукту при синтезі мезопористого магеміту, однак в дисертації чітко не вказано на їх роль (і можливу участь) в перебігу електрохімічних реакцій.

4. Виникає запитання про те, чи існує можливість перенесення висновків, що стосуються етапів формування наноструктурованих оксидів й фторидів заліза, на отримання сполук цих класів для інших перехідних *3d*-металів. Якщо так, то з якими обмеженнями?

5. В тексті дисертації автором не приведені електрохімічні реакції для випадку апробації в якості катоду літійєвих джерел струму зразків мезопористого магеміту. На мій погляд, це варто було б зробити для такого класу матеріалів.

6. З тексту дисертації не зрозумію, чи автору вдалось певним чином виділити в достатній кількості однофазний зразок вперше виявленої ним фази літій-залізного гранату ($\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{B}_2\text{O}_7$) для проведення більш детальних X-променевих досліджень з метою внесення параметрів елементарної комірки та положення атомів у ній для міжнародної бази даних кристалічних структур неорганічних сполук (так звана база ICSD).

Зазначені вище зауваження не стосуються основних результатів і висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Її результати можуть бути використані не тільки науковими установами та навчальними закладами, а й промисловими підприємствами, котрі займаються дослідженнями і впровадженням наноструктурованих систем.

Отримані результати достатньо повно викладені в опублікованих автором працях, доповідатись на міжнародних конференціях й отримати схвальну оцінку фахівців. Основні положення дисертації відображені в авторефераті і є ідентичними до її змісту.

На мого переконання, дисертація Мокляка Володимира Володимировича «Фізико-хімічні засади функціонування літійєвих джерел струму на основі наноструктурованих сполук заліза» є завершеною науковою роботою, зроблені в ній висновки в достатній мірі аргументовані і підтверджуються теоретичними та експериментальними даними. Виходячи з вищенаведеного, вважаю, що дисертація Мокляка В.В. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням отриманих в ній результатів повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт, що висуваються на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук, п. 10-15 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з ПКМУ № 656 від 19.08.2015 р.), а її автор, Мокляк Володимир Володимирович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів

Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,

доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник

О.Ю. Хижун

Підпис зав. від. д.ф.-м.н., с.н.с. Хижун О.Ю. засвідчую:

Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства

ім. І.М. Францевича НАН України,

кандидат фізико-математичних наук



В.В. Куртузов

