

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертаційну роботу **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 зі спеціальності

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми. Стрімкий прогрес науки і техніки з кожним днем все більш нагадує про надзвичайно актуальну проблему вичерпності енергоресурсів, до вирішення якої залучено значні зусилля фізиків, хіміків та матеріалознавців, що займаються як фундаментальними, так і прикладними дослідженнями. Одним з важливих напрямків енергетики є розробка принципово нових і вдосконалення вже відомих портативних джерел живлення. На даному етапі розвитку технологій одними із найсучасніших електрохімічних пристроїв генерації енергії є літій-іонні та літєві джерела струму (ЛДС). При їх розробці особлива увага приділяється вдосконаленню параметрів катоду шляхом підбору у його якості новітніх функціональних матеріалів з адаптованими фізико-хімічними властивостями, які б дозволяли забезпечувати високе значення ємності джерела енергії та стабільність його роботи в різних режимах. В останні роки одним із ключових напрямків для вирішення поставлених завдань є побудова ЛДС на основі наноструктурних матеріалів. При цьому на передній план виступає проблематика керованого синтезу наноструктур, оскільки більшість характеристик цих матеріалів визначаються властивостями окремих часток та проявами розмірних ефектів. Постійно зростаючі потреби світового ринку та величезний економіко-споживчий потенціал портативних джерел живлення визначають масштабність наукового пошуку, кінцевою метою якого є високоефективне, низьковартісне і безпечне з точки зору виробництва, застосування та утилізації літєвих джерел струму. Тому, фундаментальні і прикладні дослідження у цій галузі є досить актуальними, а винесена на захист дисертація присвячена саме вирішенню вказаних проблем. Метою роботи є встановлення закономірностей формування наноструктурованих станів оксидів і фторидів заліза та з'ясування механізмів перебігу електрохімічних струмотворчих процесів у ЛДС на їх основі.

Дисертаційна робота виконана в спільній науковій лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя

Стефаника». Про актуальність і важливість роботи, також, свідчать конкурсні наукові програми і теми в рамках МОН України і НАН України за підтримки яких виконувалась робота, а також міжнародний проект № UKX 2-9200-IF-08 за підтримки фонду CRDF.

Структура та зміст дисертації. Дисертація складається зі вступу, семи розділів, з висновків, списку використаних літературних джерел та додатків в яких наведено перелік публікацій автора за темою дисертації і відомості щодо апробації результатів роботи. Загальний обсяг дисертації становить 360 сторінок тексту, який включає 173 рисунки і 31 таблицю.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів, наведено перелік застосованих методів досліджень.

У **першому** розділі автором проведено аналіз фізичних та електрохімічних властивостей оксидів та фторидів заліза з точки зору перспективності побудови на основі цих матеріалів високоефективних ЛДС. Здійснено порівняння відомих методів синтезу цих сполук в нанорозмірному стані та висвітлено основні їх переваги і недоліки, наведено основні літературні дані щодо використання нанорозмірних сполук заліза в якості електродів для електрохімічних пристроїв генерації електричної енергії та акцентовано увагу на існуючі значні розбіжності експлуатаційних параметрів відповідних ЛДС, що вказує на актуальність подальших досліджень в цьому напрямку. Охарактеризовано основне коло проблем стосовно покладених в роботі завдань та запропоновано ряд ідей для їх вирішення, які планомірно були реалізовані в наступних розділах дисертації.

У **другому** розділі представлено результати комплексних досліджень перебігу всіх процесів, що мають місце на основних етапах золь-гель синтезу ксерогелів кристалогідрату цитрату заліза. Отримано концентраційні залежності переважаючих типів гідрокомплексу $[\text{Fe}(\text{OH})_h(\text{H}_2\text{O})_{6-h}]^{(3-h)+}$ від величини pH реакційного середовища при прямому та ступінчастому механізмах депротонізації. Встановлено характерні діапазони значень pH при яких має місце формування двох різних типів моноядерних гідрокомплексів цитрату заліза: бідентатні ($pH < 3$) та тридентатні ($pH > 6$). На основі отриманих результатів кінетики процесів утворення металорганічних ксерогелів на етапах гідролізу і нуклеації, автором детально сплановано та реалізовано технологічні умови контрольованого терморозкладу металорганіки для отримання наноструктурованих оксидів заліза. Зокрема, запропоновано модифікацію методу Печіні, яка полягає у запобіганні автовідпалу органічної компоненти та застосуванні різних атмосфер вису-

шування на етапі формуванні металорганічного ксерогелю (атмосфера продуктів висушування та вакуумна дегазація).

Третій розділ присвячений встановленню взаємозв'язків між структурно-фазовими характеристиками, морфологією, магнітною та електронною структурою синтезованих оксидів заліза, з одного боку, та технологічними умовами їх отримання, з іншого. Автором виявлено кореляцію між внутрішньою будовою і щільністю металорганічних ксерогелів та морфологічними характеристиками отриманих в результаті їх терморозкладу зразків мезопористого магеміту. Розкрито механізми формування наноструктурованого стану магеміту. З'ясовано, що наявність розвиненої макропористої структури ксерогелю є ключовим фактором формування мезопористої структури в кінцевому продукті та має місце паралельний перебіг процесів диспергування матеріалу при терморозкладі внаслідок дегазації і спікання, утворених при цьому, частинок магеміту.

У **четвертому і п'ятому** розділах з'ясовано механізми дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза різної морфології у трьох досліджуваних атмосферах (на повітрі, в атмосфері продуктів розкладу та в потоці аргону), а також представлено розроблені моделі формування наноструктурованого стану в цих матеріалах при заданому ступені гідратації і нанокомпозитів підвищеної електропровідності на їх основі. Окремо слід відзначити успішне вирішення автором нагальної проблеми щодо однозначної ідентифікації кристалічної структури фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Використання в роботі оригінального комплексного підходу для аналізу продуктів дегідратації кристалогідратів трифторидів заліза зі застосуванням методів X-променевого структурно-фазового аналізу та месбауерівської спектроскопії в діапазоні температур від 88 К до 300 К дозволило автору вперше встановити умови перебігу ряду фазових переходів. Зокрема, зафіксовано стрибкоподібний перехід для триводного кристалогідрату із зниженням ступеня гідратації від 3 до 0,33. А, також, проаналізовано вплив температури і розмірних ефектів на перебіг фазового переходу "магнітовпорядкований стан – суперпарамагнетизм" для наночастинок фази $r\text{-FeF}_3$. Доведено ефективність методу ультразвукового диспергування для формування високопровідних нанокомпозитів $\text{FeF}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} / \text{C}$, на що вказує зміна механізму електропровідності з перколяційного, який властивий трифториду заліза, на електронний із-за формування ланцюжків провідності струмопровідного агента за об'ємом композиту.

В шостому і сьомому розділах представлено результати електрохімічних тестувань експериментальних макетів ЛДС побудованих на основі найбільш перспективних, на думку автора, зразків синтезованих

наноструктурованих оксидів і фторидів заліза, відповідно. Планомірно досліджені основні аспекти, що стосуються використання цих матеріалів в якості електродів електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії. Зокрема, протестовано гальваностатичний та потенціодинамічний режими роботи відповідних ЛДС, детально вивчено і проаналізовано інтеркаляційно стимульовані структурно-фазові трансформації катодів, досліджено кінетику процесів електрохімічної інтеркаляції іонів літію в катодні матеріали та їх оборотність. На основі отриманих результатів запропоновано альтернативні механізми перебігу струмотворчих процесів в досліджуваних матеріалах. При цьому було встановлено визначальний вплив початкової морфології катодів на електрохімічні властивості і експлуатаційні параметри відповідних ЛДС, а також на їх деградацію, зокрема, на падіння кулонівської ефективності при циклюванні.

Структурування розділів дисертації вдало підкреслює поставлену мету роботи та її основні завдання. Робота носить цілісний і оригінальний характер, оскільки передбачає розробку технології одержання матеріалів, вивчення їх властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів для функціонування літійових джерел струму на їх основі. Дисертація добре структурована, виклад результатів досліджень є планомірним і логічним, доповненим необхідною кількістю рисунків і таблиць для їх демонстрації.

Висновки дисертації належним чином аргументовані і повністю відображають основні результати дисертаційного дослідження проведених автором.

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень. Достовірність одержаних результатів визначається: використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик дослідження; порівнянням одержаних результатів, запропонованих моделей формування наноструктурованих станів сполук заліза і механізмів перебігу струмотворчих реакцій у відповідних ЛДС з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів; широкою апробацією та обговоренням отриманих тезультатів на наукових форумах різних рівнів.

Наукові результати дисертаційного дослідження вчасно опубліковані та викладені у 55 наукових працях, з них 27 статей опубліковано у фахових журналах, 16 з яких – у наукових виданнях, які включено до міжнародної наукометричної бази «Scopus», 26 матеріалів доповідей на наукових міжнародних конференціях та 2 патентах України на винаходи.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих праць та аналогічний за змістом з головними положеннями дисертації. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням у рамках поставлених мети і завдань.

Наукова новизна. До найбільш важливих і нових наукових результатів, вперше отриманих дисертантом, можна віднести те, що у роботі:

1. Встановлено механізми формування мезопористої структури для магеміту, що дозволяє отримати матеріали із значенням питомої площі поверхні 160-170 м²/г, розподілом пор в діапазоні 2-7 нм та розміром наночастинок близько 7 нм.

2. Розроблено модель дегідратаційних перетворень кристалогідратів трифториду заліза, яка передбачає формування наноструктурованого стану дегідратованих фаз фторидів в результаті диспергування вихідного матеріалу при видаленні молекул води.

3. Встановлено, що для мезопористого магеміту для ступеня впровадження іонів літію менше 0,5 процес інтеркаляції має характер їх підпотенціального осадження на межі катод/електроліт з подальшою дифузією в приповерхневому шарі товщиною 0,5 нм.

4. Для ЛДС на основі трифторидів заліза вперше запропоновано альтернативний механізм перебігу електрохімічних реакцій, який супроводжується формуванням інтеркаляційної фази впровадження складу Li₆Fe₂F₁₂ із структурою *Ia3d*.

5. Вперше встановлено, що фаза гематиту в складі нанокмпозитів FeF₃/α-Fe₂O₃ при значеннях ступеня впровадження менше 1,0 виступає в ролі структурностабілізуючого агента і є пасивною щодо перебігу струмотворчих процесів.

6. З'ясовано, що основною причиною деградації ЛДС на основі наноструктурованих сполук заліза є інтеркаляційно-індукована аморфізація катодів. Для оксидів заліза цьому сприяють необоротні трансформації структури при відновленні іонів заліза, а для трифторидів заліза свій вклад вносить накопичення залишкового вмісту фаз впровадження LiF та Fe⁰. При цьому встановлено, що початковий ступінь дисперсності матеріалів та їх морфологія є визначальними факторами впливу на швидкість аморфізації трифторидів заліза при інтеркаляції.

Також, слід відзначити ряд отриманих автором нових результатів, які мають і вагомим **практичне значення**. Синтезовані матеріали можуть знайти застосовувати в різних сферах пов'язаних з наноматеріалами і нанотехнологіями для електроніки, екології та нанофармакології, а також у ролі активної речовини в реальних електрохімічних системах для створення

промислових прототипів високоефективних джерел живлення. Запропоновані в роботі альтернативні механізми струмотворчих реакцій розширюють межі пошуку нових типів катодів ЛДС. Матеріали дисертації також можуть бути використані при читанні спецкурсів для студентів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей.

Дисертаційна робота вносить помітний вклад в розвиток фізики поверхні твердо тільних матеріалів.

При загальному позитивному враженні від дисертації у ній зустрічаються окремі недоліки, а саме:

1. Беручи до уваги принципову важливість інформації щодо формування фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ із структурою гранату як ключовий фактор перебігу запропонованого автором альтернативного струмотворчого механізму, варто було б при плануванні подальших досліджень звернути особливу увагу на встановлення кристалографічних характеристик цієї фази з метою занесення їх до кристалографічних баз даних.

Також, бажано було б провести більш детальні дослідження на якому саме етапі та при яких ступенях впровадження іонів літію відбувається зародження цієї фази із структурою гранату.

2. Погоджуючись з висновками дисертанта, щодо необхідності корекції кристалографічного базису структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, слід зауважити, що для експериментального визначення значень координат аніонів в кристалічній ґратці цієї структури більш доцільно було б застосовувати прецизійні структурні дослідження, зокрема, нейтронографію.

3. Зважаючи на встановлену роль фази гематиту в складі нанокompatитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ як структурностабілізуючого агента, варто продовжити активні дослідження в цьому напрямку для більш детального з'ясування впливу цієї компоненти на експлуатаційні характеристики відповідних ЛДС при збільшенні її вмісту.

4. Варто зауважити, що оцінка електрохімічних характеристик синтезованих автором фторидів заліза, зокрема, значень коефіцієнтів дифузії іонів Li^+ , була б значно повніша за умови застосування автором широкої розгортки струмів заряду-розряду в діапазоні 0,1С-10С.

5. Результати експериментальних досліджень в роботі варто б було представляти в єдиних одиницях вимірювання фізичних величин (автор використовує несистемні одиниці вимірювання довжини (нм і Å), температури (К та °С) тощо.

6. В дисертації зустрічаються окремі орфографічні помилки, русизми, а на деяких позначеннях до рисунків є англомовні слова.

Вказані вище зауваження не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують наукову і практичну цінності роботи, достовірність отриманих у ній результатів та обґрунтованість основних висновків. Однак, їх врахування автором було б доцільним при виконанні подальших наукових досліджень.

Таким чином, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю, що дисертаційна робота Мокляка В.В. «Фізико-хімічні засади функціонування літєвих джерел струму на основі наноструктурованих сполук заліза» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт, представлених на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, ((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 фізико-математичного
модельювання низьковимірних систем

Інституту прикладних проблем механіки і математики
імені Я.С. Підстригача НАН України (м. Львів),
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



Д.І. Попович



Підпис *Поповича Д.І.*
засвідчую
С. Імен. ВК *Попович*
" 02 " 2019 р.

Львівський національний
університет ім. Василя Стефаника
ІДОР № 03.02.05/84
15 02 2019