

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Мокляка Володимира Володимировича

«Фізико-хімічні засади функціонування літієвих джерел струму на основі наноструктурованих сполук заліза»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Дисертаційна робота Мокляка Володимира Володимировича присвячена встановленню закономірностей формування наноструктури синтезованих ним оксидів і фторидів заліза та виявленню механізмів перебігу електрохімічних струмоутворюючих реакцій у літієвих джерелах струму з катодами на основі цих оксидів та фторидів. За результатами вивчення параметрів відповідних макетів літієвих джерел струму в роботі встановлено взаємозв'язки між умовами синтезу, морфологією та структурою синтезованих матеріалів і їх практично важливими характеристиками.

Напрямок зазначеної роботи є актуальним, оскільки він пов'язаний з розробкою нових катодних матеріалів для найсучасніших літієвих джерел струму (ЛДС) з високими питомими експлуатаційними характеристиками. Крім всього, роботи з цього напрямку дозволяють створити ефективні наноконпозиції на основі відносно дешевих оксидів та фторидів перехідних 3d-металів, які можна використати у різноманітних сферах застосування, таких як фотокаталіз або медицина.

Актуальною є і обрана дисертантом тема, оскільки встановлення зв'язку між особливостями структури розроблених матеріалів та їх функціональними характеристиками дозволило на основі оксидів заліза створити макети літієвих джерел струму (ЛДС) зі значенням питомої ємності 890 А·год/кг (розряд до 0,53) та 250 А·год/кг (діапазон циклювання (3,2 – 1,6) В) з ефективним перебігом оборотних струмоутворюючих реакцій. А для катодів ЛДС з наноструктурованих фторидів заліза це дозволило одержати максимальне значення питомої ємності, яке дорівнює 920 А·год/кг (розряд до 0,5 В). При цьому, суттєвим є те, що цей матеріал демонструє високу кулонівську ефективність (54% на 50-му циклі) та початкову питому ємність 180 А·год/кг.

Зазначені факти обумовлюють і новизну проведених досліджень. Безумовно новим для проведених досліджень є те, що дисертантом здійсненні комплексні дослідження саме сполук заліза як ефективних і відносно дешевих електродних матеріалів для електрохімічних пристроїв генерації електричної енергії: від розробки способів одержання таких матеріалів до оптимізації практично важливих їх характеристик на основі аналізу результатів структурних досліджень.

До новизни слід також віднести те, що в дисертації з'ясовані причини деградації експлуатаційних характеристик ЛДС, встановлена структурностабілізуюча роль домішкової фази гематиту при невеликих ступенях впровадження іонів літію у випадках наноконпозицій $\text{FeF}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вперше визначені критичні розміри наночастинок фази $\gamma\text{-FeF}_3$ ($D = 23 \text{ нм} - 24 \text{ нм}$), які розділяють два стани цього матеріалу з різними типами магнітного впорядкування – суперпарамагнетизм ($D < 23 \text{ нм}$) та магнітовпорядкований стан за умови відносно великих кристалів.

Дисертація виконана як самостійний фрагмент актуальних планових фундаментальних науково-дослідних робіт, що виконуються в спільній навчально-науковій лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» за відповідними темами Міністерства освіти і науки України (№ 0109U007767, № 0112U001659 та № 0115U002264); Національної академії наук України (№ 0110U006279 та № 0114U001128), а також за підтримки відповідного проекту зі збереження та належного функціонування об'єкта національного надбання «Лабораторія гама-резонансної спектроскопії з аналізом електронів конверсії, гама і рентгенівського випромінювання Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника».

Дослідження фізико-хімічних характеристик матеріалів дисертант провів за допомогою низки взаємодоповнюючих методів: рентгенівських структурно- та фазового аналізів, месбауерівської оптичної та емісійної спектроскопій, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, елементного, диференціально-термічного та термогравіметричного аналізів, низькотемпературної адсорбційної порометрії, циклічної вольтамперометрії, хронопотенціометрії та імпеданської спектроскопії. Крім того, для

математичної обробки, моделювання та відповідної інтерпретації результатів експерименту Мокляк В. В. використав спеціалізоване програмне забезпечення: Univem MS 7.01, FullProf, PowderCell 2.4, FindIt 1.3.3, Diamand 3.2i, ZView-2, FRA-2.

Цим визначається достовірність одержаних результатів.

Дисертаційна робота складається із вступу, 7 розділів, висновків, списку використаної літератури (331 найменування) та додатків. Обсяг дисертації 360 сторінок друкованого тексту, в тому числі 173 рисунки і 31 таблиця.

Результати досліджень опубліковано в 55 наукових працях: в 27 статтях у фахових журналах (16 з них внесені в наукометричну базу SCOPUS та Web of Science, 2-х патентах України на винахід та 26 тезах і матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій. У публікаціях, а також в авторефераті адекватно відображені основні положення дисертації.

До основних вагомих та оригінальних результатів дисертаційної роботи, крім зазначених в частині, що стосується новизни, слід віднести:

- Вперше розроблено спосіб формування мезапористої структури для магеміту, який дозволяє отримати ефективний і низьковартісний порівняно з аналогами матеріал для виготовлення фарадеївських електродів, гібридних електрохімічних схем.

- Встановлено механізми формування мезапористої структури для оксидів заліза, що дозволяє отримати електродні матеріали з високими значеннями питомої площі поверхні до 160-170 м²/г, оптимальним розміром пор в діапазоні 2-7 нм та розміром наночастинок близько 7 нм.

- Встановлено фізичні умови фазових переходів – стрибкоподібної трансформації структури кристалогідрату зі зниженням ступеня гідратії від 3H₂O до 0,33H₂O та зміни магнітного впорядкування «магнітовпорядкований стан – суперпарамагнітний стан для наночастинок фази α-FeF₃, що розширює можливості модифікації досліджених матеріалів з метою підвищення ефективності використання ЛДС.

- Для фарадеєвського електроду з магеміту, розробленого для гібридних електродних схем виявлено домінування процесів електростимульованої адсорбції, що дозволяє досягнути значення питомої ємності ЛДС 140 Ф/г з кулонівською ефективністю 90 %.

Висновки роботи мають конкретний характер і узагальнюють основні наукові здобутки автора.

Практичне значення одержаних у дисертації результатів полягає в тому, що дослідженні в ній нові катодні матеріали на основі наноструктурованих оксидів та фторидів заліза можна рекомендувати до використання в якості катодів ЛДС нового покоління із оптимальними електрохімічними параметрами, які можна застосувати для конкретних галузей промисловості. Крім того, одержані в роботі результати є науковим підґрунтям для подальшої розробки технологічних схем синтезу широкого спектру оксидів і фторидів перехідних 3d –металів, що мають наноструктуру.

Отримані в роботі результати можуть бути використані також в навчальних закладах при читанні спеціальних курсів із матеріалознавства, фізики та хімії.

Слід наголосити на вагомості особистого внеску дисертанта при постановці завдань, виборі напрямку досліджень, підборі матеріалів для досліджень, безпосередньому проведенні автором експериментальних і теоретичних досліджень, розробці моделей та інтерпретації одержаних результатів, які повністю опубліковані ним у відповідних фахових статтях та 2-х патентах України на винаходи. Зміст дисертації й основні положення відповідають одне одному, логічно впливають із матеріалів дисертаційної роботи та опублікованих праць.

По дисертації та автореферату можна висловити декілька зауважень.

1. До загальних зауважень і побажань слід віднести те, що дисертант часто вживає не загально прийняту наукову термінологію: зокрема, не пишуть: «...при умові напівнескінченної дифузії» - стор. 319 дисертації. Треба писати: «при умові дифузії в напівнескінченний простір». Не конкретним є термін «слабо кристалічна фаза». Не можна писати «наноструктурована форма», «наноструктурований стан», тощо. Бо бувають наноструктуровані матеріали, а не стани.
2. В науковій літературі більш-менш визначено те, що відноситься до нано (мікро) пор чи частинок (це об'єкти, що мають розмір поперечного перерізу до 2нм), щодо мезо – розмір до 50 нм, щодо макро – розмір більше за 50 нм. В дисертації не зроблено такої градації. Не вказано, як визначали розмір наночастинок, який дорівнює 0,5 нм. Крім того,

дисертація виграла б, аби в окремий підрозділ була виділена інформація про вихідні матеріали, використані в дисертації, прилади та методи дослідження, проаналізовані для кожного випадку похибки вимірювань.

3. Наведені в дисертації моделі добре описують відповідні процеси, але в більшості своїй вони мають хоча і детально представлену, але феноменологічну спрямованість.
4. При аналізі та обробці рентгенівських дифрактограм та гама-резонансних спектрів автор використовує відому потужну програму FullProf. Не зовсім зрозуміло, навіщо тоді залучати для фазового і структурного аналізів більш слабкі за функціональними можливостями програми PowderCell.
5. На рис. 2.12 дисертації приведено СЕМ зображення поверхні ксерогелю.... Не ясно, як на основі аналізу цього зображення зроблено висновок про будову внутрішньої його структури, яка підтверджує механізм її формування.
6. При розрахунку коефіцієнтів дифузії дисертант допустив помилку (стор.279 дисертації, формула 7.7), де фігурує:

$$D = 0,53 \cdot 10^{-11} [\text{tg}(\alpha)]^2 bF / RT$$

В цьому виразі показник ступеню повинен бути не (-11), а (-7); в формулі використано коефіцієнт $0,53 \cdot 10^{-11}$, який можна отримати лише тоді, коли $C_0 = 0,302$ моль/см³, а не $0,00302$ моль/см³, як зазначено в дисертації. Але такого великого значення $C_0 = 0,302$ мати не може. Крім того, таких великих значень $\sim 10^{-7}$ см²/с об'ємні коефіцієнти дифузії мати не можуть. Близькими до цього значення можуть бути коефіцієнти поверхневої дифузії, дифузії по межах зерен кристалітів чи в рідинах. При використанні наведеного в формулі коефіцієнта, який насправді дорівнює $0,53 \cdot 10^{-7}$, відповідно, зсунуться вгору (зростуть) на 4 порядки коефіцієнти дифузії представлені на діаграмах рис. 7.6 стор. 280 дисертації.

7. На рис. 7.30 (стор. 320 дисертації) зображено «Залежність коефіцієнта дифузії іонів Li⁺ в катодах на основі зразків системи FK від ступеня їх впровадження x . Приведенні значення D_1 та D_2 , але чітко не пояснюється, що це за значення і як вони були отримані (які були при цьому похибки).

Однак, вказані зауваження не применшують значення роботи.

В цілому, за об'ємом отриманих результатів, оригінальністю та рівнем узагальнень, що сукупно розв'язують важливу науково-практичну проблему, можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Мокляка Володимира Володимировича «Фізико-хімічні засади функціонування літійсвих джерел струму на основі наноструктурованих сполук заліза» відповідає вимогам п.п. 9, 10, 12, 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 50 від 24.07.2013 року (зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р., № 567 від 30.12.2015 р. та № 1159 від 27.07.2016 р.) щодо актуальності, наукової новизни та практичної значимості, а її автор Мокляк В. В. заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент –
 доктор фізико-математичних наук, професор,
 завідувач науково-дослідної лабораторії
 «Фізика металів та кераміки»
 Київського національного університету
 імені Тараса Шевченка

(Handwritten signature)
 Рево С. Г.

Підпис: доктора фіз-мат. наук, професора, зав. Ц.Д. «Фізика металів та кераміки» Рево С. Г. завідувачю.

Вчений секретар Київського
 національного університету
 імені Тараса Шевченка



(Handwritten signature)
 Караульова Г. В.

Київський національний
 університет імені Тараса Шевченка
 030215/85
 15 20 19 р.