Відгук офіційного опонента
доктора фізико-математичних наук, професора Галія Павла Васильовича
на дисертацію **Груб'яка Андрія Богдановича "Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного магеміту"**, представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Розробка нано- і мікроелектронних технологій, створення нових приладів вимагає знань про особливості електронних властивостей, процесів та явищ, що мають місце на поверхні, міжфазових межах та в приповерхневих шарах наноструктурованих матеріалів та їх приладних структурах. Розвиток такої галузі фізикохімії, як наноструктурне матеріалознавство багато в чому визначає динаміку та рівень розвитку технологій найближчих десятиліть.

Досягнення прогресу у галузі отримання наноматеріалів з наперед заданими властивостями вимагає комплексних експериментальних та теоретико-модельних досліджень, спрямованих на вивчення умов структуро- та фазоутворення. Така інформація стає передумовою для створення технологій та побудови цілісної картини перебігу фізико-хімічних процесів, що відбуваються при одержанні наноматеріалів та формування на їх основі спеціальних структур і дозволяє одержати функціональні матеріали з наперед заданими властивостями. При цьому важливим є виявлення впливу технологій, умов одержання на морфологію і стан поверхні.

Досягнення результатів у галузі отримання оксидних наноматеріалів з наперед заданими, стабільними характеристиками вимагає комплексних експериментальних досліджень, спрямованих на детальне вивчення етапів зародкоутворення та фазоутворення і встановлення впливу на них технологій отримання. Така інформація стає передумовою для побудови цілісної картини взаємозв'язку властивостей матеріалів та характеристик фізико-хімічних процесів, що відбуваються при їх синтезі і є принципово необхідною для одержання нанодисперсних, наноструктурованих функціональних матеріалів з передбачуваними властивостями. При цьому важливим є виявлення впливу мінімальних розмірів зародків на фазовий склад, кристалічну та магнітну структури наносистем, вплив умов синтезу на морфологію і стан поверхні.

Проблема створення ефективних, стабільних електрохімічних систем генерації та накопичення енергії, матеріалів наноелектроніки і нанофотоніки, де діючими елементами приладів стають просторово обмежені об'єми матеріалів, властивості яких різко відрізняються від об'ємних, тісно переплетена з питаннями електронних властивостей приповерхневої області матеріалу, взаємодій на міжфазових межах, впливом морфології та структурних характеристик.

Зважаючи на вищесказане, тема дисертації Груб'яка Андрія Богдановича "Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного магеміту" **є актуальною**, оскільки робота присвячена встановленню загальних закономірностей впливу умов цитратного золь-гель синтезу на особливості кристалічної структури, морфо-

логію, розмір частинок і стан поверхні мезопористого магеміту та ефективність його застосування в якості основи катодної композиції літієвих джерел струму (ЛДС).

Підвищення питомих енергоємнісних характеристик ЛДС вимагає нових технологічних рішень, базованих на дослідженнях взаємовпливу усіх компонентів електрохімічної системи. Ключові позиції зберігає пошук нових функціональних матеріалів, фізико-хімічні характеристики яких оптимальні для ефективної роботи в якості основи електродної композиції (магеміт (γ-$Fe_2O_3(Li^+)$) ЛДС. При цьому постає цілий ряд науково-технічних завдань, розв'язок яких зробить можливим створення ефективних, екологічно безпечних, дешевих з точки зору технології виробництва пристроїв індивідуального енергозабезпечення.

Окреслені в дисертації завдання тісно переплетені з **науковими програмами** досліджень пов'язаних з науковою тематикою Міністерства освіти і науки України ("Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних наноматеріалів на основі оксидів заліза", №0112U001659; "Синтез та дослідження структурних, магнітних і фотокаталітичних властивостей нанодисперсних оксидів заліза", №0111U009154), програмами досліджень НАН України та у рамках міжнародних грантів фонду CRDF "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій" та "Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії", UKX2-9200-IF-08.

У відповідності з метою – встановлення взаємозв'язку між умовами синтезу нанодисперсного магеміту і структурними, морфологічними, магнітними характеристиками, та з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів у джерелах живлення з катодом на основі синтезованих матеріалів, дисертація Груб'яка А.Б. добре структурована. Використаний комплекс експериментальних методів дослідження: Х-променевий фазово-структурний аналіз, мессбауерівська та імпедансна спектроскопії, оптична спектроскопія у видимій та ІЧ-областях, скануюча електронна мікроскопія, хронопотенціометрія, метод адсорбційної порометрії, дериватографічний аналіз, комп'ютерне моделювання інтеркаляції, вольтамперометрія, які є адекватними до поставлених у роботі завдань.

До найбільш істотних здобутків, наукових результатів та нових фактів, що містяться у дисертації необхідно віднести:

1. Отримано нанодисперсний магеміт модифікацією цитратного золь-гель синтезу з подальшим термічним розкладанням ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза, шляхом варіації співвідношення вмісту прекурсорів та температур відпалу.
2. Встановлено, що в результаті реакції комплексоутворення під час цитратного золь-гель синтезу нанодисперсного магеміту при значеннях pH<3 формуються нестійкі моноядерні бідентатні гідрокомплекси цитрату заліза, тоді як при pH>6 формуються тридентатні моноядерні комплекси. При цьому здійснено модифікацію методу Остромисленського-Жоба, що дозволило визначити константу реакції форму-

вання бідентатних комплексів цитрату заліза, яка становить lgK=12,1±0,4 ([К]=[Моль/л]$^{-1}$).

3. Сформульовано модель утворення нанодисперсного магеміту в результаті термічного відпалу ксерогелю гідрату цитрату заліза, яка визначає розмір частинок та діаметр пор в матеріалі у діапазоні температур 125-250^{o}C, завдяки конкуренції двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладання металоорганічної сполуки та спікання утворених при цьому частинок магеміту. Встановлено, що синтезований матеріал володіє мезопористою структурою з діаметром пор в діапазоні 3-7 нм.

4. Показано, що магнітна мікроструктура та ширина забороненої зони синтезованих матеріалів, в процесі формування мезопористого магеміту, залежить від ефектів реконструкції поверхні наночастинок, внаслідок утворення проміжних приповерхневих структур та включенням у них домішкових атомів, що супроводжується зменшенням симетрії ближнього оточення іонів Fe^{3+} в приповерхневій області частинок в результаті накопичення структурних дефектів та формуванням енергетичних станів, які є нехарактерними для мікрокристалічного матеріалу.

5. Виявлено, що при апробації синтезованих матеріалів в якості основи катодної компоненти ЛДС, максимальні значення питомої ємності розряду змінюються в діапазоні 775-890 А·год/кг, та при збільшенні густини струму питомі ємності для зразків певної серій становлять 360-280 А·год/кг відповідно. Показано, що при зростанні густини струму розряду, завдяки збільшенні носіїв заряду на поверхні катодного матеріалу, що не встигають інтеркалювати в його структуру, відмінність між значеннями питомої енергії для макетів ЛДС з катодами на основі матеріалів серій 0.3М та 0.5М зменшується, набуваючи величини 170-200 Вт·год/кг, що відповідає реальним експлуатаційним умовам.

6. Доведено, що при розряді ЛДС з катодом на основі мезопористого магеміту відбувається перебіг двох кінетичних процесів, що відповідають дифузії іонів Li^{+} по поверхневих позиціях і вглиб кристалічної ґратки. Показано, що глибина проникнення Li^{+} при інтеркаляції в структуру катодного матеріалу становить близько 0,5 нм, тобто не перевищує сталу ґратки магеміту (0,83 нм).

Достовірність наукових результатів і зроблених висновків забезпечена комплексним характером досліджень, а їх пріоритетність підтверджується публікаціями у авторитетних вітчизняних та міжнародних профільних журналах. Сукупність нових фундаментальних та прикладних результатів, отриманих автором при дослідженні нанодисперсних оксидів, вносять вагомий внесок у розвиток фізико-хімії.

Практичне значення отриманих результатів полягає у: розкритті взаємозв'язків між умовами синтезу і морфологією, фазовим складом, структурними характеристиками нанодисперсного магеміту та його електрохімічними властивостями при застосуванні в якості основи катодної композиції ЛДС. Вирішення цих пи-

тань стало передумовою для застосування мезопористого магеміту, синтезованого модифікованим цитратним золь-гель методом, в якості активної компоненти електродного матеріалу ЛДС та дозволить створити новий комерційно-ефективний електродний матеріал.

Разом з тим до роботи **виникає ряд запитань та зауважень**:

1. При аналізі експериментальних дифрактограм наводяться результати обчислення розмірів нанообластей когерентного розсіювання (НОКР) Х-променів для синтезованих матеріалів. Які у цьому випадку межі похибки вказаних розрахунків?
2. В дисертації не вказано, які моделі були застосовані для визначення розподілу пор за розміром, що є надзвичайно важливим, та визначенні питомої площі поверхні при аналізі ізотерми адсорбції/десорбції.
3. Для зразків серії 0.5М системи 1 отриманих відпалом в температурному діапазоні 125-250^{o}С обчислені розміри НОКР змінюються в межах 10-12 нм, тоді як розміри НОКР зразків системи 2 в тому ж температурному діапазоні практично не змінюються і лежать в околі 9-10 нм. Звідси випливає необхідність пояснення причини відмінності месбауерівських спектрів зразків серії 0.5М системи 1, які являють собою суперпозицію магнітовпорядкованої компоненти та парамагнітної складової, співвідношення між якими не змінюється при збільшенні температури відпалу, та зразків системи 2, для яких чітко видно збільшення вмісту магнітовпорядкованої складової при зростанні температури відпалу. Це потребує пояснення
4. При побудові електричної еквівалентної схеми системи для різних діапазонів значень параметра x (ступінь впровадження іонів Li^{+} в катодний матеріал) елементи постійної фази CPE було використано для забезпечення гнучкості моделювання імпедансу для випадку, де ймовірним є прояв фрактальних властивостей системи в просторі частот. Що конкретно малося на увазі і чому у п. 4.3 немає пояснення введеної абревіатури CPE ?
5. Зрідка в роботі зустрічаються недоліки в її оформленні, а саме: деінде не розшифровані позначення фізичних величин та граматичні помилки, які наявні навіть при формулюванні актуальності теми (неправильно вжиті відмінки у словосполученнях: коерцитивна сила, замість коерцитивної сили, магнітна *сприятливості* замість магнітної сприйнятливості та ін.

Відмічені зауваження не піддають сумніву основних положень і висновків дисертації. В цілому можна відзначити, що робота виконана на належно високому науковому рівні, поєднує як фундаментальні, так і прикладні дослідження, а висновки роботи зроблені на основі використаного комплексу, адекватних до поставлених завдань, експериментальних методик й отриманих ними результатів.

Одержані результати є важливими та корисними для подальшого розвитку експериментальних і теоретичних досліджень у галузі фізико-хімії поверхні твердого тіла та методології синтезу матеріалів з наперед заданими властивостями.

Одержані в дисертації результати доцільно використати в установах, що

займаються фізикою і хімією поверхні та матеріалами функціональної електроніки, зокрема: Ужгородський національний університет (кафедра прикладної фізики, НДІ фізики і хімії твердого тіла, НДЛ фізичної електроніки); Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова (відділення фізики поверхні та мікроелектроніки) та Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України м. Київ; Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича (кафедри фізики напівпровідників та наноструктур); Львівський національний університет імені Івана Франка (кафедри електроніки та фізики напівпровідників); Національний університет "Львівська політехніка" (кафедра інженерного матеріалознавства і прикладної фізики).

Зміст автореферату дає повну уяву про зміст дисертації. У ньому викладено основні ідеї дисертаційної роботи, описані технології одержання магеміту та інших оксидів заліза, вказані застосовані адекватні експериментальні методи для досягнення сформульованої у вступі мети, подані по розділах одержані результати та висновки. Показано внесок автора у розробку та вирішення викладеної проблеми, ступінь новизни та значимість результатів досліджень. Робота добре стуктурована щодо подання одержаних результатів, є закінченим науковим дослідженням.

Таким чином, враховуючи належно високий науковий рівень дисертації, актуальність теми, її наукову цінність, вважаю, що дисертаційна робота Груб'яка Андрія Богдановича "Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного магеміту", представлена на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, відповідає вимогам МОН України, а саме п. 11 – п. 15 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року, які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор, Груб'як Андрій Богданович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

Професор, доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри фізики напівпровідників
Львівського національного університету імені Івана Франка П.В. Галій

Підпис док. фіз.-мат. наук, професора П.В. Галія засвідчую.

Вчений секретар Львівського національного
університету імені Івана Франка О.С. Грабовецька

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника
Вх. НДОР № 03.02-11/405
12 10 2015