

ВІДГУК

офіційного опонента

на дисертацію Груб'яка Андрія Богдановича “Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного магеміту”, подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертації. Сучасні потреби суспільства вимагають створення і впровадження нового покоління високоенергетичних джерел енергії з покращеними функціональними параметрами, що повинні прийти на зміну свинцево-кислотним та нікель-кадмієвим джерелам струму в таких сферах, як електротранспорт та резервне накопичення енергії. Пошуки шляхів вирішення цілої сукупності практичних проблем у цій області ведуться, в першу чергу, у площині підвищення експлуатаційних характеристик літійових джерел струму. При цьому особлива увага приділяється вдосконаленню параметрів катодного матеріалу шляхом цілеспрямованого пошуку та апробації нових функціональних матеріалів з контрольованими чи наперед заданими фізико-хімічними властивостями, які дозволяють забезпечити високі значення ємності джерела енергії та стабільність його роботи в різних експлуатаційних режимах, оборотність фазових переходів, стабільність структури матеріалу катоду при впровадженні літію, високі значення коефіцієнта дифузії іонів Li^+ . Величезний економіко-споживчий потенціал таких пристроїв визначає масштабність наукового пошуку, кінцевою метою якого є високоефективне, доступне та безпечне з точки зору виробництва застосування та утилізації літійове джерело струму. Важливим напрямком досліджень є аналіз можливостей застосування в якості основи катодної композиції сполук, котрі базуються на одно- та багатокомпонентних оксидах перехідних металів. Труднощі, які виникають при цьому, пов'язані із малим значенням коефіцієнта дифузії іонів Li^+ та утворенням пасивуючої плівки на поверхні електроду. Водночас, ці фактори можуть бути усунені, або, принаймні, мінімізовані, завдяки застосуванню нанодисперсного матеріалу з пористою структурою, контрольованим фазовим складом, морфологією, розміром частинок та станом поверхні. Крім того, висока сорбційна здатність пористих оксидних нанорозмірних матеріалів, завдяки їх великій поверхневій активності, може сприяти підвищенню енергоємності літійових джерел струму. Практичний та фундаментально-науковий потенціал цієї галузі прикладного матеріалознавства є дуже високим і розробка електродних матеріалів з адаптованими до конкретних технологічних вимог фізико-хімічними властивостями є, безперечно, актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

При синтезі нанодисперсного матеріалу з певним набором фізико-хімічних властивостей постає проблема необхідності контролю за процесами формування зародків нової фази та їх подальшого росту, стабілізації фазового складу матеріалу, розміру частинок, морфології, розподілу пор, забезпечення чистоти поверхні. При застосуванні таких наноматеріалів в якості основи електродної композиції літійових джерел струму вказані характеристики є критичними. Тому проведені в дисертаційній роботі Груб'яка А.Б. комплексні дослідження взаємозв'язку між

умовами синтезу, структурними, морфологічними, магнітними характеристиками нанодисперсного магеміту та електрохімічними властивостями джерел живлення з катодом на основі синтезованих систем є важливими, науково мотивованими.

Зважаючи на вищесказане, можна стверджувати, що тема дисертаційної роботи є актуальною, положення наукової новизни торкаються широкого кола теоретичних і практичних проблем, основні наукові результати містять науково-обґрунтовані пропозиції щодо методів отримання нанодисперсних оксидів заліза з контрольованими фізико-хімічними властивостями, та їх застосування при створенні екологічно безпечних, порівняно дешевих електрохімічних джерел струму нового покоління з високими значеннями питомих енергії та ємності, які потенційно будуть конкурентноспроможними на ринку енергоносіїв.

Науково-обґрунтований вибір об'єктів та предмета досліджень дозволив автору одержати достовірні наукові результати, що формують суттєвий експериментальний внесок до побудови загальної теорії взаємозв'язку кристалічної структури та функціональних характеристик оксидних наноматеріалів. Слід зазначити важливість дисертаційної роботи для подальшого розвитку фундаментальної науки в галузі фізики оксидних наносистем.

Тема дисертації та окреслені в ній завдання тісно переплетені з науковими програмами, які виконуються в ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках досліджень, пов'язаних з науковою тематикою Міністерства освіти і науки України та програми досліджень НАН України «Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій».

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та висновків, сформульованих у роботі, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною постановкою експериментів та узгодженістю модельних уявлень з експериментальними даними, а також широким вибором загальноновизнаних взаємодоповнюючих експериментальних методик. Зокрема, в роботі використані наступні методи досліджень: рентгеноструктурний аналіз, месбауерівська та імпедансна спектроскопія, оптична спектроскопія у видимому та інфрачервоному діапазонах, скануюча електронна мікроскопія, адсорбційна порометрія, дериватографічний аналіз, хронопотенціометрія та вольтамперометрія.

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел (196 найменувань). Обсяг дисертації – 158 сторінок друкованого тексту, в тому числі 112 рисунків та 13 таблиць.

У вступі автором обґрунтовані актуальність роботи, її завдання, наукова та практична цінність. Зокрема, мета роботи сформульована як встановлення взаємозв'язку умов синтезу нанодисперсного магеміту з його структурними, морфологічними і магнітними характеристиками. В мету роботи входило також вивчення особливостей електрохімічних процесів джерел живлення з катодом та основі отриманих матеріалів.

Перший розділ дисертації містить огляд робіт стосовно структури, фізико-хімічних властивостей оксидів та гідроксидів заліза. Детально описані методи синтезу нанодисперсних

оксидів заліза та викладені проблеми застосування їх у якості електродного матеріалу електрохімічних джерел струму.

Другий розділ присвячено висвітленню особливостей експериментальних методик, що застосовувались в роботі для вивчення фазового складу, морфології, кристалічної структури, магнітних властивостей, хімічного стану поверхні синтезованих матеріалів, котрі є перспективними для застосування у якості основи катодної композиції електрохімічних джерел живлення.

У **третьому розділі** викладені результати дослідження впливу умов модифікованого цитратного золь-гель синтезу на кристалічну структуру та морфологію мезопористого магеміту, а також на його магнітні властивості. Зокрема, встановлено, що рН реакційного середовища та параметри термообробки гелю суттєвим чином впливають на фазовий склад, морфологію отриманих частинок мезопористого магеміту і їх розмір. В розділі основну увагу приділено аналізу відмінностей досліджуваних фізико-хімічних властивостей в результаті термообробки зразків серій 0.3M та 0.5M системи 1, а також зразка системи 2.

В **четвертому розділі** детально проаналізовані результати дослідження електрохімічних властивостей синтезованого мезопористого магеміту при його використанні у якості електродного матеріалу електрохімічних джерел живлення. Варто зазначити, що в розділі детально вивчена за допомогою імпедансної спектроскопії кінетика втілення іонів Li^+ в катод, котрий був отриманий на основі мезопористого магеміту серії 0.3M системи 1, відпаленого при температурі 200 °C.

Серед цілої низки результатів дисертаційної роботи, варто виділити, на мій погляд, **найбільш вагомими науковими результатами:**

1. Розроблено та апробовано методику синтезу нанодисперсного магеміту на основі модифікації цитратного золь-гель синтезу з подальшим термічним розкладанням ксерогелю кристалогідрату цитрату заліза за умови варіації вмісту прекурсорів та температур відпалу.
2. Запропоновано модель утворення нанодисперсного магеміту в результаті термічного відпалу ксерогелю гідрату цитрату заліза, що ґрунтується на ідеї конкуренції двох процесів – диспергування матеріалу при газовиділенні внаслідок розкладання металоорганічної сполуки та формуванні при цьому частинок магеміту. Встановлено, що синтезований матеріал володіє мезопористою структурою з діаметром пор, величина котрих знаходиться в діапазоні 3–7 нм.
3. При апробації синтезованих матеріалів в якості основи катодної компоненти джерел живлення на основі хронопотенціометричного аналізу та опису процесу розряду ізотермою адсорбції Фрумкіна, автором запропонована модель роботи літійового джерела струму з катодом на основі нанодисперсного магеміту, яка передбачає накопичення іонів Li^+ на поверхні границі розділу “катодний матеріал/електроліт” в процесі розряду та проникнення іонів Li^+ в канали кристалічної структури матеріалу.
4. Автором доведено, що при розряді літійового джерела струму з катодом на основі нанодисперсного магеміту відбувається перебіг двох кінетичних процесів, які відповідають дифузії іонів Li^+ як по поверхневих позиціях окремих наночастинок, так і вглиб кристалічної

гратки. Показано, що глибина проникнення Li^+ при інтеркаляції в структуру катодного матеріалу становить близько 0,5 нм, тобто не перевищує сталої ґратки маґеміту (0,83 нм).

5. Показано, що морфологія нанодисперсного маґеміту залежить від молярної концентрації прекурсорів, зокрема, ріст молярної концентрації прекурсорів веде до збільшення розмірів області когерентного розсіювання частинок маґеміту.

6. Автором встановлено, що магнітна мікроструктура та ширина забороненої зони синтезованих матеріалів, в процесі формування нанодисперсного маґеміту, залежить від ефектів реконструкції поверхні наночастинок внаслідок утворення проміжних приповерхневих структур та включенням у них домішкових атомів. Це супроводжується зниженням симетрії ближнього оточення іонів Fe^{3+} в приповерхневій області частинок у результаті накопичення структурних дефектів та формуванням енергетичних станів, які не є характерними для мікросталічного матеріалу.

7. Виявлено, що при зростанні густини струму розряду до 1 С значення питомої енергії для макетів літєвих джерел струму з катодами на основі синтезованих матеріалів становить 170-200 Вт·год/кг. Ці значення питомої енергії відповідають реальним експлуатаційним умовам літєвих джерел струму.

Характеризуючи дисертаційну роботу Груб'яка А.Б., в цілому, можна стверджувати, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, наведені у ній експериментальні результати логічно пов'язані і добре корелюють з модельними розрахунками. Висновки і рекомендації дисертаційної роботи в сукупності демонструють її наукову цінність.

Практичне значення одержаних результатів полягає, перш за все, в фундаментальному характері проведених досліджень та у встановленні взаємозв'язків між умовами синтезу, морфологією, фазовим складом, структурними характеристиками нанодисперсного маґеміту і його електрохімічними властивостями при апробації в якості основи катодної композиції. Це дозволить створити новий, дешевий, екологічно безпечний електродний матеріал для застосування у літєвих джерелах струму нового покоління із значно підвищеними, у порівнянні з наявними аналогами, питомими характеристиками ємності.

Зміст автореферату Груб'яка А.Б повністю відповідає матеріалу, викладеному в дисертації, однозначно передає її головні положення, структуру і об'єм виконаної роботи. Матеріали дисертації викладені у 19 публікаціях, в тому числі у 8 статтях у фахових наукових журналах (зокрема, 5 із них опубліковано у журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз), матеріалах 11 міжнародних конференцій.

Разом з тим, робота не позбавлена деяких недоліків, зокрема:

1. Автором стверджується, що в результаті термічного розкладання кристалогідрату цитрату заліза формується нанодисперсний мезопористий маґеміт з розміром частинок 6-12 нм, проте не вказано яким чином відбувається об'єднання цих частинок і формується мезопориста структура матеріалу в цілому.

2. Автором не аргументовано, чому при синтезі двох систем матеріалів з великою кількістю серій зразків, що були отримані при різних температурах відпалу, в дисертаційній роботі наведені результати тестування в якості катода вторинного джерела струму тільки для одного зразка, а саме зразка серії 0.3М системи 1, що був відпалений при 200 °С.
3. Для ефективного прогнозування можливості застосування оксидних матеріалів в якості основи катодної композиції критично важливою є інформація, котра отримана методом моделювання (наприклад, в рамках “першопринципних” методів, котрі ґрунтуються на Density Functional Theory (DFT)) та експериментальними методами рентгенівської фотоелектронної і рентгенівської емісійної спектроскопії, котрі дають вичерпну інформацію стосовно електронної структури оксидних систем, зокрема, величини ефективної густини станів в області енергії Фермі та особливостей розподілу електронних станів у валентній зоні. Розуміючи складність такого завдання, хотілося б, водночас, знати чи розглядалися ці ідеї при плануванні та реалізації завдань роботи.
4. З тексту дисертації не зрозуміло, чи існує можливість перенесення висновків, які стосуються початкових етапів золь-гель синтезу (гідроліз та поліконденсація) на отримання інших оксидів перехідних металів. Якщо так, то з якими обмеженнями?
5. На рис. 4.23, на котрому наведено залежність дійсної складової імпедансу від частоти, $ReZ(\omega^{-1/2})$, для літійового джерела струму з катодом на основі зразка 0.3М, що був відпалений при 200 °С, більшість кривих містить розриви, природа появи котрих в дисертації не пояснюється.
6. На стор. 65, помилково стверджується, що “представлено основи методу оптичної спектроскопії для вивчення електронної структури дисперсних напівпровідникових матеріалів”, хоча відомо, що експериментально електронна структура вивчається рентгеноспектральними методами, а оптична спектроскопія дозволяє отримувати вичерпну інформацію лише про ширину забороненої зони та енергетичне положення в ній домішкових центрів, “пасток” електронів, тощо.
7. В параграфі 1.3 не проведено строгої структуризації, яким саме методом і при яких умовах можна чітко отримати магеміт, магнетит або гематит. Літературний огляд в цьому параграфі має дещо хаотичну структуру, оскільки при розгляді кожного методу синтезу аналізуються різні поліморфні модифікації оксиду або гідроксиду заліза.
8. Методом ІЧ-спектроскопії автором виявлено існування карбоксильних груп COO^- , сорбованих на поверхні частинок магеміту у процесі синтезу. Проте, в роботі зовсім не аналізується роль цих карбоксильних груп у перебігу електрохімічних реакцій та формуванні пасивуючих шарів на поверхні вказаних частинок.
9. Є деякі зауваження щодо оформлення тексту дисертації. Наприклад, на стор. 9, де перераховано особистий внесок здобувача, наведено перелік цитованої літератури [1-19], котра стосується автореферату дисертації. Варто зазначити, що в самій дисертаційній роботі, результати котрої досить добре опубліковані у фахових наукових журналах, не подано жодного посилання на роботи автора. Далі, на рис. 3.16 на осі абсцис замість “b” повинно бути використано “log b”. У

підписі до рис. 4.24 вказано "Залежність коефіцієнта дифузії іонів Li^{+} ", хоча зрозуміло, що мається на увазі залежність від параметра x коефіцієнтів об'ємної та перколяційної дифузії.

Варто зазначити, що вказані вище зауваження суттєво не впливають на основні висновки роботи, їх наукове та практичне значення. Зазначені зауваження спрямовані на окреслення шляхів подальших досліджень дисертаційної роботи, доцільність продовження яких не викликає сумнівів. Її результати можуть бути використані не тільки науковими установами та навчальними закладами, а й експериментальними виробництвами, що займаються вивченням і використанням оксидних нанодисперсних систем.

На моє переконання, за обсягом та ґрунтовністю проведених досліджень, новизною, науковою і практичною значимістю отриманих результатів дисертаційна робота "**Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного магеміту**", повністю відповідає вимогам ДАК МОН України, викладених в „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 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 д.ф.-м.н., зав. від., с.н.с. О.Ю. Хижун зазначаю:

Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
кандидат фізико-математичних наук



В.В. Картузов

