

Відгук

офіційного опонента

на дисертацію Колковського Павла Ігоровича «Отримання, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного фториду заліза», представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність тематики

Підвищення питомих енергетичних характеристик електрохімічних пристроїв накопичення енергії вимагає нових технологічних рішень, які базуються на дослідженнях взаємовпливу всіх компонентів електрохімічної системи та детальному вивченні механізмів накопичення заряду. Слід зауважити, що ключові позиції зберігає пошук можливостей застосування нових функціональних матеріалів, фізико-хімічні характеристики яких оптимізовані для ефективної роботи як основи електродної композиції джерела електричної енергії. Важливим стає встановлення взаємозв'язків між морфологічними та електрохімічними властивостями наноструктурованих чи нанопористих електродних матеріалів та вдосконалення методів контролю і цілеспрямованої зміни їх фізичних властивостей. У цьому розрізі є актуальною дисертація Колковського П.І., в якій вдало поєднано розроблення нових електродних матеріалів для літійових джерел електричної енергії на основі нанодисперсних фторидів заліза з дослідженнями кінетики процесів, що супроводжують процеси розрядження та зарядження макетів джерел електричної енергії. Аналізуючи сучасні літературні дані за цією проблематикою, можна відзначити що тематика дисертації, предметом якої стало встановлення взаємозв'язків між умовами отримання, структурними і морфологічними характеристиками нанорозмірних гідратованих або безводних форм FeF_3 , нанокompatитів $\text{FeF}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ з параметрами перенесення заряду в літійових джерелах електричної енергії з катодами на основі цих матеріалів, перебуває у тісній кореляції з напрямками роботи низки провідних наукових центрів. Зокрема, дослідження в цій галузі активно ведуться в різних університетах, (зокрема в університеті Гумбольдта в Берліні та університеті Вісконсин-Медісон, США). Все це також свідчить про актуальність вибраної автором тематики. Крім цього, треба зауважити, що представлена робота виконана в рамках проектів "Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії", "Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії", що вкотре свідчить про актуальність її тематики.

Структура та зміст дисертації

За структурою та обсягом дисертація складається зі вступу, чотирьох оригінальних розділів, загальних висновків та списку літературних джерел (120 найменувань). Обсяг дисертації становить 156 сторінок тексту, який містить: 70 рисунків та 23 таблиці.

Важливо, що автор посилається на останні праці з відповідної тематики, зокрема на 30 праць із 2010 до 2015 р. включно, а це 25 % всіх використаних джерел.

Отже, вимоги щодо структурування роботи та її обсягу дотримано.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість результатів.

У першому розділі подано літературний огляд, в якому послідовно викладено та критично проаналізовано сучасний стан проблеми збільшення енергоємності накопичувачів енергії та акцентовано на перспективах застосування катодів на основі фторидів заліза. Проаналізовано особливості кристалічної та магнітної мікроструктур фторидів заліза, основні механізми проникнення Li^+ у структуру таких матеріалів, висвітлено вплив розмірних ефектів при застосуванні нанодисперсних форм фторидів заліза, представлено дані про принцип дії, основні характеристики та енергетичні параметри літійових джерел електричної енергії. Зроблено висновок про неповноту літературних даних щодо умов отримання безводних форм трифториду заліза та можливості використання як катодних матеріалів композитів на основі гідратованих форм фторидів заліза, також проаналізовано шляхи підвищення смісних характеристик літійових джерел електричної енергії.

Другий розділ дисертації присвячено аналізу використаних методик досліджень (рентгеноструктурного і рентгенофазовий аналіз, месбауерівська спектроскопія, електронна мікроскопія, імпедансна спектроскопія, гальваностатичний розряд, вольтамперометрія) та характеристики методів отримання фторидів заліза, проаналізовано переваги і недоліки методів. Цей аналіз вказав автору шляхи до управління властивостями фторидів заліза (фазовий склад, морфологія) матеріалів та дослідження процесів, що відбуваються на межі розділу цих матеріалів з електролітами. Варто відзначити детальний опис особливостей застосування експериментальних методик та аналізу отриманих за їх допомогою результатів. Представлено детальний опис методики синтезу досліджуваних зразків шляхом стадійного термічного розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, атмосфері продуктів розкладу та на повітрі за різних температур. Акцент на деталі та послідовний виклад свідчать про глибоке розуміння автором фізики явищ, що лежать в основі застосованих методів досліджень та свідчать про особистий внесок здобувача у результати, що становлять суть дисертації.

У III та IV розділах дисертації викладено результати досліджень впливу умов синтезу на кристалічну та магнітну мікроструктури гідратованих і безводних форм трифториду заліза, нанокомпозитів $\text{FeF}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ та системи змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, розглянуто проблематику застосування цих матеріалів як основи катодної композиції літійових джерел електричної енергії.

Зокрема, основним результатом III розділу можна вважати уточнення кристалографічного базису структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Важливим висновком, що має значну практичну значимість є встановлення інтервалу критичних розмірів часток фази $\gamma\text{-FeF}_3$ в якому проявляється фазовий перехід другого роду суперпарамагнітний стан – магніто-впорядкований стан. Цікавим та, ймовірно, унікальним, результатом є представлена розробка та апробація методики сонохімічного синтезу систем $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для IV розділу ключовими моментами є апробація нанокompозитів гідратована форма / безводна форма FeF_3 і нанокompозитів $\gamma\text{-FeF}_3$ / гематит для катодних композицій ЛДС з демонстрацією їх циклювальної придатності. У цьому плані можна виділити застосування катодів $\text{Fe}_2\text{F}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що не виявлено в літературних джерелах та аналіз зміни магнітної мікроструктури цього матеріалу внаслідок інтеркаляції йонів Li^+ . Основним результатом цього розділу є виявлення утворення фази зі структурою гранату ймовірного складу $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ в інтеркальованих катодах на основі фторидів заліза, не проіндесованого в базах даних.

Всі розділи належним чином структуровано, виклад інформації послідовний і логічний. У дисертації і авторефераті подано з достатньою повнотою змістовний ілюстраційний матеріал.

Достовірність та ступінь обґрунтування наукових положень

Аналіз отриманих експериментальних результатів дисертації Колковського П.І. свідчить про високий рівень планування та виконання експериментальних досліджень. Усі емпіричні дані піддавались математичному опрацюванню. Достовірність отриманих результатів підтверджується порівнянням результатів, отриманих різними методами, як це зроблено, зокрема, щодо фазового складу синтезованих матеріалів, який досліджувався як методами рентгеноструктурного аналізу, так і мессбауерівської спектроскопії (розділ III). Крім цього для досліджень дисертант використав низку інших сучасних методів досліджень, зокрема термогравіметричний аналіз, рентгенофазовий аналіз, адсорбційну порометрію, імпедансну спектроскопію, потенціодинамічне циклювання тощо.

З огляду на це, можна зробити висновок, що представлені у дисертації Колковського П.І. експериментальні результати достовірні. Їх інтерпретація здійснювалась комплексно, із залученням загальноновизнаних моделей (зокрема, моделей еквівалентних схем, застосованих під час аналізу імпедансних спектрів). Критичний аналіз сукупності вказаних даних дозволив автору підтвердити запропоновані механізми інтеркаляції Li^+ в структуру катодних матеріалів на основі оксидів та фторидів металів і моделі, які описують функціонування ЛДС з катодами на основі синтезованих матеріалів.

Основні результати, отримані в дисертації, викладено автором в 10 статтях (із них дві у журналах, індексованих в міжнародних наукометричних базах даних), презентувалися на конференціях (із них 4 міжнародних), а отже, пройшли належну апробацію.

Отже, основні результати та висновки дисертації Колковського П.І. науково-обґрунтовані.

Наукова новизна

Автором дисертації зроблено вдалу спробу об'єднання в рамках однієї праці підходів до розв'язання низки матеріалознавчих та інженерно-технічних завдань – від установа умов отримання матеріалів, через їх синтез до апробації в макетах гальванічних джерел електричної енергії. Висвітлені в дисертації Колковського П.І.

результати досліджень, проведених у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника, дозволили отримати принципово нову інформацію щодо досліджуваної проблематики. Зокрема, уточнено кристалографічний базис структури β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, проведено комплексний порівняльний аналіз продуктів розкладу тригідрату трифториду заліза в різних атмосферах, встановлено умови стрибкоподібного фазового переходу β - $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$, проведено апробацію нанокompatитів типу гідратована форма / безводна форма FeF_3 і нанокompatитів на основі фази γ - FeF_3 із включенням гематиту як катодних композицій ЛДС та показано їх придатність до використання у вторинних джерелах електричної енергії, виявлено в інтеркальованих катодах на основі фторидів заліза утворення невідомої раніше фази із гранатовою структурою $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$, синтезовано сонохімічним методом та апробовано в якості як основу катодної композиції літійсвих джерел електричної енергії ультрадисперсний $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Аналізуючи усі розділи дисертації Колковського П.І., можна зробити висновок, що вона містить як часткові, так і загальні наукові положення і здобутки, які дозволили автору прийти до низки важливих результатів та висновків, серед яких можна відзначити наступні:

1. Автор встановив загальні закономірності термічного розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, атмосфері продуктів розкладу і на повітрі.
2. Виявлено оптимальні температурні режими отримання нанодисперсного трифториду заліза з різним ступенем гідратації, а також безводних форм FeF_3 та нанокompatитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.
3. Детально досліджено кристалічну та магнітні мікроструктури, а також особливості морфології поверхні матеріалів фторидів заліза різного ступеня гідратованості та встановлено взаємозв'язки між цими характеристиками та умовами синтезу.
4. Проаналізовано перебіг заряд/розрядних процесів в макетах ЛДС з катодами на основі отриманих фторидів заліза різного ступеня гідратованості та створено моделі, що інтерпретують зміни кристалічної та магнітної мікроструктур матеріалів внаслідок інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію.
5. Установлено кореляційні зв'язки між морфологічно-структурними особливостями синтезованих фторидів заліза та смісно-енергетичними характеристиками макетів ЛДС із катодами на їх основі та кінетичними параметрами заряд/розрядних процесів.

Практична цінність

Автор встановив, що використання ультрадисперсних фторидів заліза як основи катодної композиції літійсвих джерел електричної енергії дозволить, як очікується, досягнути питомих оборотних енергетичних характеристик джерел електричної енергії, які будуть сумірними і перевищуватимуть аналогічні показники для комерційних катодних матеріалів на основі кобальтиду літію за умов здешевлення технологічного процесу та підвищення екологічної безпеки за експлуатаційно-обґрунтованих струмів розряду / заряду. Аналіз отриманих даних доводить перспективність конструкторсько-тех-

нологічних робіт, спрямованих на створення прототипів серійних зразків літєвих джерел електричної енергії з катодами на основі фторидів заліза різного ступеня гідратованості. Фізично обґрунтовано методи отримання фторидів заліза із заданим набором структурно-морфологічних характеристик, запропоновані в дисертації, мають пряме прикладне значення для створення електродних матеріалів високоемнісних оборотних електрохімічних джерел електричної енергії. Матеріали дисертації можуть використовуватись в процесі викладання університетських спецкурсів циклу «Фізика і хімія наносистем», «Нанотехнології», «Електрохімія», «Матеріалознавство», що також має прикладне значення.

Зауваження

Однак, поряд з великою кількістю цікавих з наукової та прикладної точок зору результатів, отриманих дисертантом, є низка зауважень.

1. Зважаючи на проведені дослідження морфології отриманих матеріалів доцільно було б провести механічний або ультразвуковий помел для руйнування сформованих у результаті відпалу агломератів.
2. Погоджуючись з висновками дисертанта щодо необхідності корекції кристалографічного базису структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, варто зауважити, що для визначення значень координат аніонів у кристалічній решітці цієї структури більш доцільно застосовувати прецизійні структурні дослідження, зокрема нейтронографію.
3. Чим мотивована декларована в дисертації (розділ 3.4) близькість розмірів ділянок когерентного розсіювання та наночасток матеріалу, зокрема в процесі фазового переходу другого роду суперпарамагнітний стан – магнітовпорядкований стан?
4. Зважаючи на принципову важливість інформації про формування фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ зі структурою гранату варто було б під час планування подальших досліджень звернути особливу увагу на встановлення її кристалографічних характеристик з метою внесення цієї інформації в бази даних.
5. Бажано було б провести більш детальний аналіз на якому саме етапі та за яких ступенів проникнення іонів літію відбувається зародження фази зі структурою гранату.
6. Корисним моментом було б визначення коефіцієнта дифузії за допомогою інших методик, зокрема методом гальваностатичного переривчастого титрування.
7. В дисертації не описано методику визначення фазового складу досліджуваних матеріалів. Не вказано програмні засоби які були при цьому використані.
8. Трапляються деякі граматичні помилки, неточності, у тому числі термінологічні. Так, у розділі «Наукова новизна» слова «вперше» зайві. Замість "дисертаційна робота" належить вживати "дисертація". Замість "перенос заряду" – "перенесення заряду". Замість "тримірні ланцюги" – "тривимірні ланцюги". Замість "фітинг" – "уточнення" тощо.

Указані зауваження не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують наукову і практичну цінності, достовірність отриманих результатів і не впливають на загальну значимість

дисертації та обґрунтованість основних висновків. Але їх урахування автором було б доцільним під час подальших досліджень у цьому науковому напрямку.

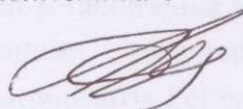
Висновок

Дисертацію викладено послідовно, у викладі матеріалу зберігається логічний зв'язок між її окремими частинами.

Текст автореферату відповідає змісту дисертації і чітко відображає основні наукові результати та положення, викладені в ній.

На підставі викладеного вважаю, що дисертація Колковського Павла Ігоровича «Отримання, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного фториду заліза» є завершеною науково-дослідницькою роботою, яку виконано на належному науковому і методичному рівнях із застосуванням сучасних експериментальних методів і методик досліджень. За актуальністю, новизною, науковою та практичною цінностями отриманих результатів, а також за обсягом проведених досліджень дисертація відповідає вимогам ДАКВК МОН України щодо кандидатських дисертацій, а її автор, Колковський Павло Ігорович, заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – Фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент –
професор кафедри фізики
Національного університету «Львівська політехніка»,
доктор фіз.-мат. наук, професор



Г. А. Ільчук

Підпис проф. Ільчука Г. А. та Г. І. Архиповича засвідчую:
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»,
к.т.н., доц.



Р. Б. Брилинський