

ВІДГУК

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

Ефективне функціонування пристроїв накопичення і генерування електричної енергії вимагає розробки нових та вдосконалення існуючих мобільних електрохімічних джерел струму, розвиток та збільшення їх питомих ємності і потужності. Подальші пошуки шляхів підвищення енергії та потужності ЛДС відбувається в напрямку розробки нових електродних матеріалів з оптимізованими та узгодженими структурними, морфологічними та електрохімічними властивостями. Застосування наноструктурованих матеріалів дозволяє через вплив розмірних ефектів оптимізувати процеси переносу заряду в електроді. Одним з найбільш перспективних катодних матеріалів в цьому плані є трифторид заліза FeF_3 , що пов'язано з стабільністю його кристалічної структури, порівняно високою напругою відкритого кола (до 4 В) та відносно малою молярною масою, максимальна теоретична питома ємність матеріалу складає 712 А·год/кг. Водночас, є ряд причин, які зумовлюють недостатню індустріалізацію катодних матеріалів на основі трифториду заліза це, зокрема, низька електропровідність діелектрика та чутливість до вологи. Процес дегідратації гідратів трифториду заліза залишається порівняно мало дослідженим, а в літературі наводяться суперечливі різні дані стосовно температурних режимів отримання безводних форм трифториду заліза та відсутні дослідження впливу наявності додаткових фаз оксидів заліза на енергоємнісні параметри ЛДС. А тому, необхідні комплексні дослідження закономірностей утворення нанодисперсного трифториду заліза з різним ступенем гідратації та його безводних форм, нанокомпозитів $\text{FeF}_3 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, систем змішаної валентності $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, вивчення особливостей морфології, кристалічної та магнітної структур матеріалів та апробація їх в якості основи для катодів ЛДС, що і визначає актуальність дисертаційної роботи та її основну мету

Робота виконувалася в наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і у спільній навчально-науковій лабораторії фізики магнітних плівок Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України та ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і є складовою наукових проектів, що там виконувалися.

Для вирішення завдань дисертаційного дослідження було застосовано низку взаємодоповнюючих та взаємоконкуруючих експериментальних методик, зокрема, рентгенофазовий аналіз, диференціально-термічний аналіз та термогравіметрія, месбауерівська спектроскопія, адсорбційна порометрія, растрова електронна мікроскопія, імпедансна спектроскопія, вольтаперометрія, засоби математичної обробки результатів експерименту.

До найбільш важливих і нових результатів отриманих в дисертаційній роботі можна віднести:

1. Уточнено кристалографічний базис структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
2. Вперше проведено комплексний порівняльний аналіз продуктів розкладу тригідрату трифториду заліза в різних атмосферах.
3. Вперше встановлено умови фазового переходу $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$.
4. Вперше проведено апробацію наноконкомпозитів гідратована форма / безводна форма FeF_3 і $\gamma\text{-FeF}_3$ / гематит в якості катодних композицій ЛДС та показано їх придатність до використання у вторинних джерелах струму.
5. Вперше синтезовано сонохімічним методом та апробовано в якості основи катодної композиції літійєвих джерел струму ультрадисперсний $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6. Вперше в інтеркальованих катодах на основі фторидів заліза зафіксовано утворення невідомої раніше фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ із структурою типу гранату.

Експериментальні результати дисертаційної роботи мають практичне значення та дозволили встановити технологічні умови отримання трифторидів заліза заданого ступеня гідратації та прогнозувати вміст гематиту в кінцевому продукті. Встановлено, що наноконкомпозити типу гідратована форма / безводна форма FeF_3 і наноконкомпозити на основі фази $\gamma\text{-FeF}_3$ із включенням гематиту є придатними до використання у вторинних джерелах струму в якості високопотужних катодних матеріалів, про що свідчать їх питомі енергетичні параметри.

Значимість особистого внеску дисертанта у публікаціях зі співавторами полягає у постановці наукових задач та плануванні методів їх вирішення, обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження; формуванні узагальнюючих положень та висновків.

Наукові результати дисертаційного дослідження вчасно опубліковані та викладені в 15 наукових публікаціях, у тому числі в 10 статтях опублікованих у фахових наукових журналах, 2 з яких внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 5 міжнародних конференцій.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих наукових праць. Зміст автореферату дає повну уяву про зміст дисертації. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням.

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел викладена на 156 сторінках, містить 70 рисунків та 23 таблиці. Бібліографічний список включає 120 літературних джерел.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульовано мету і основні завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет досліджень, представлено наукову новизну отриманих результатів і практичну цінність роботи. Розкрито зв'язок роботи з науковими програмами і планами, подана інформація про особистий вклад дисертанта в опубліковані роботи, представлено відомості щодо апробації результатів досліджень.

Перший розділ містить критичний огляд літературних джерел. Висвітлено загальний стан досліджуваної проблеми, розглянуто методи та технологічні умови отримання нанодисперсних форм фторидів заліза (III) для катодів ЛДС, що працюють за інтеркаляційним принципом, а також вплив умов отримання та подальшої модифікації нанодисперсних матеріалів на їх електрохімічні властивості.

В другому розділі описано реалізовані методики отримання досліджуваних зразків шляхом стадійного термічного розкладу тригідрату трифториду заліза в потоці аргону, атмосфері продуктів розкладу та на повітрі при різних температурах. У розділі описані методики використаних експериментальних методів досліджень.

У третьому розділі представлено результати досліджень кристалічної та магнітної структур тригідрату трифториду заліза та продуктів його термічного відпалу в потоці аргону, атмосфері продуктів розкладу та на повітрі. Виявлено, що базис кристалічної структури $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PDF: 85-0404, ICSD #14134 є помилковим, про що свідчить відмінність теоретично розрахованої на його основі дифрактограми від результатів отриманих в даній роботі і зафіксованими в цілому ряді літературних джерел.

Наявність надлишкового парціального тиску водяних парів над поверхнею матеріалу при застосуванні атмосфери продуктів розкладу зменшує інтенсивність процесу дегідратації порівняно із розкладом в потоці аргону, внаслідок чого розширюються межі існування метастабільної фази із структурою гексагональної вольфрамової бронзи (НТВ) до температур $>500^\circ\text{C}$, однак водночас стимулює зростання швидкості пірогідролізу при подальшому підвищенні температури до 600°C . Однак, аналізуючи запропоновані умови отримання безводних форм фториду заліза та результати термогравіметричного аналізу доцільно було б дослідити вплив різного часу витримки другої стадій термоіндукованого розкладу з метою запобігання утворення паразитної фази гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

У четвертому розділі представлено результати тестування макетів ЛДС з катодами на основі отриманих матеріалів, проведено електрохімічні дослідження

даних систем та вивчено зміни кристалічної і магнітної мікроструктур катодів на різних етапах впровадження іонів Li^+ при гальваностатичному розряді та в процесі циклювання.

Слід при цьому виділити, що згідно даних РФА, в катодній композиції на основі зразка V1 зафіксовано утворення фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та фази із гранатовою структурою, що не зафіксовано в жодних літературних даних. Утворення фази $\beta\text{-FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ свідчить про присутність залишків сорбованої води у катодах після просушування (150°C на протязі 1 год.) і вказує на необхідність підвищення температури термообробки для повного видалення молекул H_2O , підвищуючи при цьому ризик деструкції фази НТВ- $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ внаслідок фазових переходів $\text{НТВ-FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{НТВ-FeF}_3$, $\text{НТВ-FeF}_3 \rightarrow \text{r-FeF}_3$. Зафіксована автором фаза з структурою типу гранату є ізоструктурною до $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ (PDF: 77-2091, ICSD #17056), її прогнозований склад – $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$. Тут цікаво було б провести дослідження електрохімічних процесів при інтеркаляції іонів літію в суперпарамагнітну фазу r-FeF_3 . Залишається відкритим питання впливу домішки гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на електрохімічні властивості ЛДС з катодами на основі матеріалів V3 та V4.

До дисертаційної роботи є деякі зауваження:

1. В роботі доцільно було б дослідити вплив різного часу витримки другої стадії термоіндукованого розкладу з метою запобігання утворення паразитної фази гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

2. Відсутній детальний аналіз формування фази $\text{Li}_6\text{Fe}_2\text{F}_{12}$, яка є ізоструктурною до фази $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{F}_{12}$ для встановлення її кристалографічних характеристик та структурної стабільності, а також дослідження можливості перебігу процесу інтеркаляції / деінтеркаляції іонів літію в даній структурі. Тут є доцільним пошук способу отримання даної фази в чистому вигляді з метою підтвердження її складу та структурної стабільності і наступним внесенням до кристалографічних баз даних.

3. Дисертаційну роботу значно б збагатило дослідження електрохімічних процесів при інтеркаляції іонів літію в суперпарамагнітну фазу r-FeF_3 , тому не зовсім зрозумілим є вибір дисертантом системи зразків для створення макетів ЛДС.

4. Не зрозуміло з дисертаційного дослідження вплив домішки гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на електрохімічні властивості ЛДС з катодами на основі матеріалів V3 та V4.

5. У роботі зустрічаються окремі стилістичні та граматичні помилки.

Наведені недоліки не стосуються основних результатів і висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Тому, враховуючи високий науковий рівень дисертації, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю, що дисертаційна робота Колковського Павла Ігоровича “Отримання, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного фториду заліза”, представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України, викладеним в “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567, що пред’являються до кандидатських дисертацій, а її автор Колковський Павло Ігорович заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу фізико-математичного
моделювання низьковимірних систем
Інституту прикладних проблем механіки
і математики ім.Я.С.Підстригача НАН України

 Д.І.Попович

