

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу ІЛЬКІВА Володимира Ярославовича «Вплив умов синтезу на електронну структуру нанокompозитів $\text{SO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ і зарядову ємність літієвих джерел струму з катодами на їх основі», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми досліджень.

Сучасна техніка потребує створення нових матеріалів із підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними властивостями, які відповідають критеріям технологічності, екологічності, низької собівартості. Вищесказане безпосередньо відноситься і до розробки матеріалів для створення регенераційних джерел струму для використання в автономних умовах. Одним із перспективних підходів в цьому напрямі на сьогодні можна вважати застосування пірогенного синтезу та ударно-вібраційної обробки вихідних матеріалів з метою їх наноструктурування, що веде до зміни їх атомної та електронної будови.

На сьогодні літературні дані щодо впливу різних методів синтезу на особливості формування електронної структури нанорозмірних композитів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, які використовуються для створення катодів літієвих джерел струму, є обмеженими. Саме тому можна стверджувати, що тема дисертації, яка присвячена вивченню впливу умов синтезу на електронну структуру нанокompозитів в залежності від їх хімічного та фазового складу і впливу цих факторів на зарядові ємності літієвих джерел струму з катодом на основі таких сумішей, є *актуальною* як з точки зору фізики твердого тіла, так і можливостей практичного використання досліджених матеріалів.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.

Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел з 195 найменувань. Обсяг дисертації - 155 сторінок друкованого тексту, в тому числі 85 рисунків та 15 таблиць. Матеріали дисертації опубліковані в 6 статтях у наукових фахових виданнях та в 9 тезах доповідей в збірниках матеріалів наукових конференцій.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і задачі роботи, зазначено зв'язок роботи з науковими програмами та темами, які виконувалися на кафедрі металознавства та термічної обробки НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» та в Інституті проблем металознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вказано об'єкт і предмет дослідження,

перераховано методи, які застосовано при виконанні роботи. Вступ також містить інформацію про новизну отриманих результатів, практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дисертації, публікації, структуру та обсяг дисертації.

У *першому розділі* надана інформація щодо огляду результатів досліджень, наведених у вітчизняній та зарубіжній літературі, стосовно методів отримання, структури та властивостей об'єктів дослідження. Особливу увагу акцентовано на розгляді атомної будови, електронної структури та електрохімічних властивостей нанорозмірних оксидів Si, Al, Ti та їх сумішей, а також їх практичне застосування. Розглянуто різноманітні теоретичні та експериментальні методи дослідження та синтезу зазначених оксидів. На основі проведеного аналізу літературних джерел показано необхідність вивчення впливу різних методів синтезу нанорозмірних композитів на електронну структуру та зарядові ємності ЛДС в залежності від їх атомно-кристалічної структури та фазового складу.

У *другому розділі* дисертації описані методи та обґрунтовані параметри отримання нанорозмірних сумішей $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{TiO}_2$ ударно-вібраційною обробкою та пірогенним синтезом. Обґрунтовано застосування комплексу методів дослідження морфологічних, атомно-структурних та енергетичних розподілів валентних електронів сумішей до і після їх обробки. Дослідження проводились в послідовності: сканувальна та трансмісійна електронна мікроскопія, рентгенівська дифрактометрія, ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія. Всі рентгенівські спектри були отримані з апаратурними спотвореннями, які не перевищували $\Delta E \approx 0.3$ eV при режимах 5.0 кВ та 2.5 мА, що забезпечило незмінність структурних характеристик зразків та коректну побудову емісійних смуг в єдиній енергетичній шкалі за рентген-фотоелектронними даними.

Аналіз тонкої структури емісійних спектрів проводився на основі їх порівняння з літературними даними розрахунків парціальних щільностей електронним станів. Такий підхід дозволив автору отримати достовірні результати та обґрунтувати особливості енергетичних перерозподілів валентних електронів в пірогенних композитах та сумішах до і після ударно-вібраційної обробки.

У *третьому розділі* викладені результати експериментальних досліджень формування електронної структури оксиду алюмінію залежно від розмірів ОКР θ - і δ -фази. З аналізу цих результатів автором було встановлено, що при зменшенні розмірів ОКР відбувається звуження енергетичного розподілу валентних електронів в O_p -станах та збільшення заселеності у високоенергетичних $Alsd$ -станах, що є наслідком повернення електронів до катіонів при розриві ковалентної складової Al-O-зв'язків.

У четвертому розділі роботи наведено результати експериментального дослідження структурно-морфологічних характеристик і електронної структури вихідних та ударно-вібраційно оброблених сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.8; 0.7; 0.25; y=0.2; 0.3; 0.75$), а також дослідження зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі. Проведені автором електронномікроскопічні дослідження виявили, що внаслідок ударно-вібраційної обробки відбувається ущільнення та агломерація, за рахунок об'єднання наночастинок по міжфазних границях.

Важливим результатом вважаю, те що збільшення вмісту Al_2O_3 приводить до переносу електронів не лише на $O_{p\pi}$ -зв'язуючі рівні, а також на незв'язуючі O_p -рівні під стелею валентної зони.

Досліджені автором зарядові ємності ЛДС з катодами на основі сумішей $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.8; 0.7; y=0.2; 0.3$) після ударно-вібраційної обробки виявили, що їх зарядова ємність різко зростає у порівнянні з вихідними сумішами. Більш того, при циклюванні композиту $0.8\text{SiO}_2+0.2\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, зарядова ємність зростає при кожному з наступних циклів на $200 \text{ A}\cdot\text{год}/\text{кг}$ тоді як значно більша початкова зарядова ємність композиту $0.7\text{SiO}_2+0.3\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ спадає при такому циклюванні. Встановлені ефекти є важливими при виготовленні ЛДС. Дисертантом встановлено взаємозв'язок енергетичних перерозподілів валентних електронів з інтеркаляційними властивостями вказаних катодів. Він полягає в тому, що зростання ступеня інтеркаляції за рахунок збільшення заселеності аніонів електронами в зв'язуючих станах перешкоджає рекомбінації іонів літію та утворенню Li -оксидних плівок на поверхні наночастинок. Водночас збільшення заселеності незв'язуючих станів сприяє такій рекомбінації і утворенню оксидів, які блокують наступну інтеркаляцію Li^+ в катод. Описаний взаємозв'язок має важливе наукове значення для розуміння фізичної природи інтеркаляційних процесів в нанорозмірних оксидних матеріалах.

У п'ятому розділі дисертації розглянуті експериментальні результати дослідження особливостей електронної структури, морфологічні та структурні характеристики пірогенних композитів $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x=0.77; 0.7; 0.25; y=0.23; 0.3; 0.75$). Дослідження композитів отриманих пірогенним синтезом методом трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності виявили, що наночастинки Al_2O_3 густина яких більша, ніж у SiO_2 , в основному, знаходяться в об'ємах частинок кремнезему. Вивчення дисертантом і аналіз OKa -смуг цих композитів виявив, що енергетичний розподіл електронів в них нерегулярно залежить від складу, через низьку контрольованість процесу пірогенного синтезу, оскільки при низьких вмістах Al_2O_3 він рентгено-аморфний, а при найбільших вмістах формується δ -фаза. При найменших та найбільших значеннях вмісту оксиду алюмінію енергетичний розподіл

валентних електронів досить подібний до такого в композитах, отриманих після ударно-вібраційної обробки. Так для композиту $0.77\text{SiO}_2+0.23\text{Al}_2\text{O}_3$ дещо вужче низько енергетичне розширення розподілу O_p -електронів, яке компенсується розширенням в високоенергетичній області тоді як, в композиту $0.25\text{SiO}_2+0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ цей енергетичний розподіл повністю співпадає з отриманим ударно-вібраційним способом. Автор також виявив, що інтенсивність досліджених $Al L_a$ -смуг зменшується при переході від $0.77\text{SiO}_2+0.23\text{Al}_2\text{O}_3$ до $0.7\text{SiO}_2+0.3\text{Al}_2\text{O}_3$ чим підтверджується факт закапсульованості наночастинок Al_2O_3 в середині шару кремнезему. Структура $Si L_a$ -смуги композиту $0.25\text{SiO}_2+0.75\text{Al}_2\text{O}_3$, свідчить, швидше всього, про нестехіометричність Si_xO_y -сполуки при пірогенному синтезі.

Слід відзначити, що проведені дослідження нанокompозитів отриманих різними методами, вказують на більшу ефективність і контрольованість ударно-вібраційної обробки у порівнянні з пірогенним синтезом, що є важливим для вибору способу отримання матеріалів для виготовлення катодів ЛДС.

Шостий розділ присвячений експериментальному вивченню впливу ударно-вібраційної обробки на структуру та енергетичний розподіл валентних електронів нанорозмірних сумішей кристалічних двофазних порошоків $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-TiO}_2$ з різним масовим співвідношенням компонент. Результати сканувальної електронної мікроскопії показали утворення великих агрегатів після обробки у порівнянні із вихідними сумішами, однак незмінність енергетичного розподілу вказує на те, що між частинками не утворюється нових хімічних зв'язків та об'єднання є результатом механічного зчеплення.

Усі проведені дослідження є новими та отримані автором вперше. Дисертаційна робота Ільківа В.Я. в цілому є завершеною науково-дослідною роботою, змістовна за послідовністю поданих результатів та їх теоретичним осмисленням, а отримані результати, висновки і рекомендації даної роботи в сукупності мають наукову цінність.

Достовірність наукових результатів і висновків, сформульованих у дисертації, їх надійність і обґрунтованість забезпечена коректною та аргументованою постановкою експериментів, узгодженістю теоретичних уявлень з одержаними експериментальними даними.

Наукова та практична цінність отриманих результатів полягає у встановленні механізму процесів інтер- та деінтеркаляції в залежності від здатності до рекомбінації Li^+ з електронами в зв'язуючих і незв'язуючих станах, співвідношення яких визначається ваговими вмістами SiO_2 і Al_2O_3 в композитах, що дає можливість вибрати оптимальний склад катодів ЛДС, при циклюванні яких зарядова ємність зростає.

Результати роботи можуть бути використані на підприємствах, які займаються виготовленням мобільних джерел струму, а також в науково-дослідних лабораторіях, що займаються розробкою ЛДС (Прикарпатський Національний Університет ім. В. Стефаніка, Національний Технічний Університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського», Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України) та високосорбційних матеріалів (Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України).

Зроблені автором висновки цілком обґрунтовані та відповідають поставленій меті роботи та її змісту. Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним у дисертаційній роботі.

3. Зауваження та побажання.

Разом із загальною позитивною оцінкою роботи, дисертація не позбавлена недоліків:

1. Для повноти досліджень електронної будови, варто було б, провести дослідження $\text{Si } K_{\beta}$ - та $\text{Al } K_{\beta}$ -спектрів для композитів $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ отриманих різними методами синтезу.
2. Для достовірності висновків про нестехіометрію SiO_2 в пірогенному композиті $0.25\text{SiO}_2+0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ необхідно було б підтвердити дослідженнями інших методів.
3. В роботі відсутнє співставлення розрядних характеристик літєвих джерел струму з катодами на основі досліджуваних сумішей $0.25\text{SiO}_2+0.75\text{Al}_2\text{O}_3$ після ударно-вібраційної обробки та пірогенного методу. Також не проведено досліджень розрядних характеристик літєвих джерел струму з катодами на основі $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-TiO}_2$ для вихідних сумішей та після ударно-вібраційної обробки.
4. В роботі мається значна кількість помилок (*граматичних, стилістичних та інш.*), зокрема, на стор. 18. рис.1.1.3 не позначені вісі; замість терміну трансмісійна мікроскопія автор використовує просвічуюча мікроскопія; замість терміну сканувальна мікроскопія – скануюча мікроскопія; на стор 41 у формулах замість позначень M_r автор використовує M_g ; на стор 13 автор одночасно використовує категорію, як металевий алюміній так і металічний алюміній; у кінці підписів до рисунків інколи стоїть крапка інколи ні (рис.1.1.1, 1.2.2 і т.д.), стор 80 замість у суміші у суміші і.т.д.

Однак перелічені зауваження не є принциповими та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи в цілому і можуть бути враховані при подальших дослідженнях.

4. Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.

Науково-обґрунтований вибір об'єкта та предмета досліджень, використання ряду взаємодоповнюючих методів досліджень дозволив автору одержати достовірні результати, що дають можливість створювати нові матеріали для використання їх в літєвих джерелах струму з прогнозованими, практично важливими характеристиками. Тому дисертація В. Я. Ільківа повністю відповідає спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

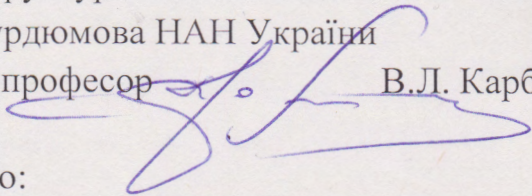
В цілому, незважаючи на зауваження, дисертаційна робота Ільківа В. Я. «Вплив умов синтезу на електронну структуру нанокompозитів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ і зарядову ємність літєвих джерел струму з катодами на їх основі» є закінченою кваліфікаційною працею, що відповідає п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567. Робота включає раніше не захищені наукові положення і отримані автором нові науково-обґрунтовані результати в області фізики твердого тіла. Дисертація містить в собі етапи теоретичних досліджень та лабораторних експериментів.

З урахуванням вищенаведеного вважаю, що **Ільків Володимир Ярославович** заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук із спеціальності **01.04.07 – фізика твердого тіла**.

Офіційний опонент:

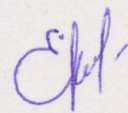
Завідуючий відділом фізики наноструктур

Інституту металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

доктор фізико-математичних наук, професор  В. Л. Карбівський

Підпис В. Л. Карбівського засвідчую:

учений секретар ІМФ ім. Г. В. Курдюмова НАН України

кандидат фізико-математичних наук  С. В. Кочелаб

