

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

**ІЛЬКІВА ВОЛОДИМИРА ЯРОСЛАВОВИЧА**

**«ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ЕЛЕКТРОННУ СТРУКТУРУ**

**НАНОКОМПОЗИТІВ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  І ЗАРЯДОВУ ЄМНІСТЬ ЛІТІЄВИХ**

**ДЖЕРЕЛ СТРУМУ З КАТОДАМИ НА ЇХ ОСНОВІ»**

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата

фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

Стрімкий розвиток електронних приладів різноманітного призначення потребує мобільних високо-ємнісних, екологічно чистих джерел струму і стимулює пошук нових матеріалів для їх використання в якості катодів та анодів джерел струму. Використання наноматеріалів, зокрема наноксидів для їх використання в якості катодів літєвих джерел струму (ЛДС) є одним з сучасних напрямків на шляху створення ЛДС з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Однак, поряд з безумовними перевагами при застосуванні наноксидів в якості катодів виникає проблема стабільності при циклюванні ЛДС, оскільки в цих процесах виникають пасивуючі літій-оксидні плівки, які блокують інтер- та деінтеркаляцію іонів  $\text{Li}^+$  в матеріали катодів. Дисертація Ільківа В.Я. «Вплив умов синтезу на електронну структуру наноконкомпозитів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  і зарядову ємність літєвих джерел струму з катодами на їх основі» присвячена з'ясуванню механізмів міжатомної взаємодії в багатофазних наноксидах, які можуть бути застосовані в якості катодів ЛДС, їх вплив на електрохімічні характеристики ЛДС, дослідження енергетичних розподілів валентних електронів і зарядових станів іонів в сумішах наноксидів до та після ударно-вібраційної обробки, пошук способів підвищення ступеню

інтеркаляції іонів літію в катода ЛДС є безумовно **актуальними** як з **наукової**, так і з **практичної** точок зору задачами.

Актуальність роботи підтверджується також тим, що викладені результати були отримані у рамках наукових досліджень на кафедрі металознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» та в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича, і безпосередньо пов'язана з виконанням науково-дослідницьких робіт з таких тем: «Вплив розмірного фактору, а також структурного стану на електронну будову та фізико-хімічні властивості фаз втілення на основі перехідних металів», № д/р 0108U000244; «Залежність ємності  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катодів літієвих джерел струму від енергетичного перерозподілу електронів, спричиненого умовами синтезу нанокompозитів», № д/р 0114U000540.

**Достовірність та обґрунтованість** отриманих результатів та висновків забезпечується аргументованою постановкою експериментальних та теоретичних задач, використанням фізично обґрунтованих сучасних експериментальних методик досліджень і моделей досліджених явищ. Переважна більшість експериментальних результатів отримана на основі загальноновизнаних методів, використання яких супроводжується ретельним аналізом можливих помилок.

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 літієвих джерел струму з катодами на їх основі» має традиційну структуру і складається зі вступу, огляду літературних робіт з теми дослідження, експериментальної частини та чотирьох розділів за результатами досліджень, висновків та списку використаної літератури, викладені на 155 сторінках



машинописного тексту, містить 85 рисунків, 15 таблиць. Список використаних джерел становить 195 найменувань.

**Мета роботи** сформульована як з'ясування особливостей електронної структури після ударно-вібраційної обробки сумішей нанорозмірних оксидів Al, Si, Ti, отриманих пірогенним синтезом  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів та її вплив на зарядові ємності ЛДС з катодами на їх основі.

**Перший розділ** дисертаційної роботи присвячений огляду та аналізу значної кількості літературних джерел, щодо дослідження морфології, атомно-кристалічної і електронної структури та властивостей нанорозмірних оксидів. Було досить детально розглянуто залежність властивостей нанооксидів від методів синтезу багатофазних композитів та їх фазового складу. На основі проведеного аналізу було виявлено відсутність даних по впливу особливостей енергетичного розподілу валентних електронів на інтеркаляційну здатність іонів літію в композиційні матеріали катодів ЛДС та їх зарядову ємність, що дозволило аргументовано сформулювати мету та задачі дисертаційної роботи.

У **другому розділі** досить детально описані синтез, методи дослідження електронної структури, фазового складу, структурно-морфологічних характеристик вихідних та після УВО сумішей і пірогенних  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів, а також зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

**Третій розділ** присвячено експериментальному дослідженню особливостей формування електронної структури нанооксиду алюмінію залежно від розмірів ОКР  $\theta$ - і  $\delta$ -фази, які були вибрані для синтезу  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів. На основі аналізу результатів рентгеноструктурних досліджень та рентгенівських емісійних спектрів оксиду алюмінію та композитів на його основі було встановлено, що зменшення розмірів наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та зростання вкладу поверхневих атомів приводить до зниження зарядового стану іонів кисню. При утворенні O-O- зв'язків в наночастинках розміром 7 нм

стабілізується  $\delta$ - фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з підсиленими ковалентною складовою Al-O зв'язками.

В *четвертому розділі* представлені результати дослідження структурно-морфологічних характеристик, електронної структури вихідних та після УВО 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.

Дослідження ОКa-смуг емісії показали, що внаслідок ударно вібраційної обробки (УВО) в усіх  $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$  спостерігається розширення енергетичного розподілу  $\text{O}_p$ -станів зі зміщенням його центру ваги в бік нижчих енергій  $\sim 1,2$  еВ. Отже, утворення на контактних границях міжіонних зв'язків при УВО і додатковий перенос електронів на аніони кисню приводить до зростання їх заряду.

Дослідження зарядові ємності ЛДС з катодами на основі вихідних сумішей  $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0,8; 0,7; y=0,2; 0,3$ ) та після УВО показали, що, зростання зарядової ємності при збільшенні зарядів аніонів на між фазних границях є наслідком підвищення ступеню впровадження  $\text{Li}^+$  в структурні пустоти і дефекти катодного матеріалу завдяки посиленню кулонівської взаємодії  $\text{Li}^+$  і  $\text{O}^{2-}$ . При цьому додаткове заповнення зв'язуючи станів виключає рекомбінацію іонів літію до атомарного і не сприяє утворенню оксидної плівки навколо наночастинок в катоді, тоді як при додатковому заповненні високоенергетичних  $\text{O}_{p\pi^*}$ -антизв'язуючих станів рекомбінація  $\text{Li}^+ + e^* = \text{Li}$  відбувається досить легко з наступним виникненням оксидів на поверхні наночастинок.

Дослідження імпедансних спектрів, отриманих при різних зарядових ємностях електрохімічної комірки, виявили збільшення концентрації літію в катоді на основі УВО-композиту  $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ , завдяки утворенню сорбованого розвиненою поверхнею матеріалу, шару частини інтеркаляту, товщина якого зростає при високих робочих струмах.

*П'ятий розділ* присвячено експериментальному дослідженню структурно-морфологічних характеристик, електронної структури пірогенних



композитів  $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $x=0,77; 0,7; 0,25; y=0,23; 0,3; 0,75$ ) та зарядових ємностей ЛДС з катодами на їх основі.

Показано, що в композитах отриманих пірогенним методом структура агломератів переважно глобулярної форми різних розмірів та щільності з одночасною присутністю в них кремнію та алюмінію. Дослідження характеру міжатомної взаємодії в пірогенних композитах у порівнянні з аналогічними за складом вихідними сумішами, приготованими звичайним змішуванням, яке проведено для аморфних  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  з відповідними питомими поверхнями  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  та  $125 \text{ м}^2/\text{г}$ , а також  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  з питомою поверхнею  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ . методом порівняння емісійних *OKa*-, *SiLa*- та *AlLa*-спектрів  $0,8\text{SiO}_2+0,2\text{Al}_2\text{O}_3$  УВО композиту, вихідного та пірогенного  $0,77\text{SiO}_2+0,23\text{Al}_2\text{O}_3$  показало, що енергетичні розподіли ковалентно зв'язуючих  $\text{O}p+\text{Alsd}$ -станів, в низько енергетичній області ідентичні, тоді як в області енергій, яка відповідає  $\text{O}p_\pi$ -зв'язуючим станам їх розподіл в пірогенному композиті зміщений в низькоенергетичний бік на  $(0,2\pm 1,0) \text{ еВ}$ , що менше на  $0,2 \text{ еВ}$ , ніж після УВО суміші.

Дослідження розрядних характеристик ЛДС з катодами на основі пірогенного композиту  $0,77\text{SiO}_2+0,23\text{Al}_2\text{O}_3$  показали, що початкова зарядова ємність лише вдвічі більша, ніж у вихідної суміші такого ж складу, що пояснюється більшим у ньому зарядом кисню. Однак при наступних циклах розряду ємність зменшується, що пов'язане з тим, що в процесах інтеркаляції основну роль відіграє поверхневий шар аморфного кремнезему, який оточує наночастинки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

У шостому розділ наведено експериментальні результати по вивченню впливу УВО на структуру та енергетичний розподіл валентних електронів сумішей двофазних кристалічних порошоків системи  $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-TiO}_2$  ( $x=0,8; 0,6; 0,35; y=0,2; 0,4; 0,65$ ). Порівняння *OKa*- та *AlLa*- смуг емісії сумішей  $x\text{-Al}_2\text{O}_3+y\text{-TiO}_2$  до і після УВО не виявило змін енергетичного розподілу валентних електронів, що на думку автора свідчить про те, що утворення нових хімічних

зв'язків між частинками не відбувається, а формування великих агрегатів є результатом механічного зчеплення внаслідок механообробки.

Підсумовуючи аналіз змісту роботи, можна виділити основні елементи, саме які й складають **наукову новизну дисертаційної роботи:**

- Вперше встановлено, що при зменшенні розмірів наночастинок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  внаслідок збільшення вкладу розірваних міжатомних зв'язків в поверхневому та приповерхневих атомних шарах, звуження енергетичного розподілу  $\text{O}_p$ -станів супроводжується зменшенням зарядів кисню та алюмінію.

- Вперше показано, що при ударно-вібраційній деформації наночастинок сумішей  $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$  з'єднуються по міжфазних границях внаслідок утворення на них  $(\text{O}-\text{O})\pi$ - зв'язків. Зростання зарядів іонів внаслідок переносу s-електронів від кремнію і алюмінію в додатково розщеплені  $\text{O}_p\pi$ -рівні посилює кулонівську складову міжіонної взаємодії.

- З'ясовано, що десятикратне зростання зарядової ємності ЛДС з  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  катодами після УВО є наслідком зростання кулонівського притягання іонів літію до аніонів кисню з підвищеними зарядами.

- Вперше виявлено, що збільшення зарядів аніонів в композитах  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  після ударно-вібраційної обробки забезпечує різке підвищення зарядової ємності ЛДС з катодами на їх основі внаслідок посилення кулонівського притягання іонів  $\text{Li}^+$  до аніонів на поверхнях та в структурних дефектах матеріалу.

- Вперше показано, що внаслідок неспроможності іонів літію до рекомбінації з  $\text{O}_p\pi$ -зв'язаними електронами, на поверхні наночастинок не виникають щільні літій-оксидні плівки і після безперешкодної деінтеркаляції на 2-му циклі ступінь впровадження літію зростає в 1,5 рази, тоді як збільшення заселеності  $\text{O}_p$ -незв'язуючих станів сприяє рекомбінації  $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$  та приводить до блокування інтер-, деінтеркаляційних процесів.

- Вперше встановлено, що в процесі одночасного пірогенного синтезу композитів  $x\text{-SiO}_2+y\text{-Al}_2\text{O}_3$  кремнезем росте на поверхнях наночастинок оксиду



алюмінію, а їх валентні смуги сформовані подібно до таких в композитах, отриманих ударно-вібраційною обробкою сумішей нанопорошків.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в тому, що проведені в даній роботі дослідження надають нову інформацію про механізм процесів інтер- та деінтеркаляції в залежності від здатності до рекомбінації  $\text{Li}^+$  з електронами в зв'язуючих і незв'язуючих станах, співвідношення яких визначається ваговими вмістами  $\text{SiO}_2$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в композитах, що дає можливість вибирати оптимальний склад катодів. Отримані в роботі результати можуть бути використані при розробці нових високоефективних і стабільних мобільних джерел струму.

За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором **опубліковано** 15 наукових праць, з них 6 статей у фахових журналах та 9 тез доповідей у збірниках матеріалів вітчизняних та міжнародних наукових конференцій. Представлені роботи та автореферат, в якому визначено **особистий внесок здобувача**, повністю відображають зміст та висновки дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Ільківа В.Я. відповідає паспорту спеціальності 01.04.07– фізика твердого тіла .

**Характеризуючи дисертаційну роботу Ільківа В.Я. в цілому**, можна стверджувати, що вона є завершеною кваліфікаційною науково-дослідною роботою, в якій отримані нові науково обґрунтовані результати, що роблять вагомий внесок у розуміння механізмів міжатомної взаємодії в багатофазних наноксидах, які можуть бути застосовані в якості катодів ЛДС, у з'ясування впливу вібраційної обробки сумішей нанорозмірних оксидів на особливості зміни їх електронної структури. Дисертація є змістовною за послідовністю поданих результатів та їх теоретичним осмисленням, а отримані результати, висновки і рекомендації даної роботи у сукупності мають **безумовну наукову та практичну цінність**.

Аналіз дисертаційної роботи Ільківа В.Я. показав, що поряд з позитивним надбанням у ній можна зазначити певні **зауваження**, зокрема:

1. Метою роботи є дослідження особливостей зміни електронної структури сумішей нанорозмірних оксидів Al, Si, Ti, отриманих пірогенним синтезом  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -композитів після ударно-вібраційної обробки. Однак, на жаль в роботі досить фрагментарно описаний сам метод ударно-вібраційної обробки, не проаналізований вплив часу обробки, частоти і т.ін.

2. У роботі кристалічна структура композитів  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в вихідному стані та після ударно-вібраційної обробки визначалась методом рентгенівської дифрактометрії за зміною параметрів елементарних комірок та розмірів блоків когерентного розсіювання (БКР) вказаних оксидів. Однак, в роботі не наведено методику визначення БКР, крім того, розміри БКР вимірювалися з досить високою точністю (абсолютна похибка складала 0,5-1 нм), однак при цьому не вказано, які максимуми використовувалися, не наведено параметри апроксимуючих функцій при виділенні фізичного уширення та розділення внесків дисперсності та мікронапруг.

3. У таблиці 3.1.1. наведено данні по хімічному і фазовому складі, питомій поверхні, значенню розмірів БКР для ряду зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3+4\%\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$  які отримані пірогенним методом. З таблиці не зрозуміло, чому зразки отримані одним и тим же методом мають суттєво різні значення БКР, питомої поверхні, різний фазовий склад.

4. На рис 4.2.2. наведено емісійні смуги  $\text{AlL}\alpha$  та  $\text{OK}\alpha$  для зразків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в вихідному стані та після ударно-вібраційної обробки. З наведених даних автор робить висновок про зростання заселеності електронів на незв'язуючих  $\text{Alsd}$ -рівнях. Зважаючи на те, що емісійні смуги  $\text{AlL}\alpha$  та  $\text{OK}\alpha$  для зразків в вихідному стані та після ударно-вібраційної обробки досить схожі, наведене пояснення цього ефекту виглядає недостатнім.

5. У роботі зустрічаються стилістичні неточності, орфографічні помилки неточності в термінології, технічні помилки. Зокрема, на рис. 4.3.8 на дифрактограмах повністю відсутня індексація дифракційних рефлексів; в таблиці 4.4.3. не наведено розшифровки позначень  $\Gamma_b(m)$  та  $\Gamma_b(z)$ , перелік умовних позначень недостатньо повний.



Однак, вказані зауваження не впливають на важливість отриманих в дисертаційній роботі Ільківа В.Я. результатів і не знижують її наукової цінності.

Таким чином, за актуальністю, новизною, науковому рівню, об'єму виконаних експериментальних досліджень і одержаних результатів дисертаційна робота «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» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертації, що висуваються на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук, а її автор **Ільків Володимир Ярославович** заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю **01.04.07 – фізика твердого тіла**

#### Офіційний опонент:

старший науковий співробітник,  
завідувач НДЛ фізичного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка  
доктор фізико-математичних наук

Мацуї Л.Ю.

*Григор*

*Мацуї Л.*



*Мацуї Л.*

*Мацуї Л.Ю.*



*Мацуї Л.Ю.*