ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Галагуза Вадима Анатолійовича** "Синтез нанокомпозитів LiFePO₄/C та фізико-хімічні властивості катодного матеріалу на їх основі", подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 — фізична хімія

Дисертаційна робота В. А. Галагуза є продовженням традиційного напряму наукових досліджень Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, присвяченого розробці нових методів синтезу матеріалів для хімічних джерел струму (ХДС). Широке використання літій-іонних акумуляторів ставить сьогодні перед дослідниками завдання подальшого покращення їхніх електричних та експлуатаційних характеристик, що можливо як результат розробки нових електроактивних матеріалів, або ж вдосконалення вже існуючих шляхом зміни їхнього ступеня кристалічності, морфології, дисперсності, використання у вигляді композитів тощо. У випадку перспективного електродного матеріалу LiFePO4 проблемою, яка потребує вирішення, є розробка методик синтезу кристалічних нанодисперсних зразків, які б усували необхідність стадії відпалу вихідного аморфного порошку, та, водночас, забезпечували б покриття окремих його частинок модифікуючим електропровідним шаром. Досі це завдання не знайшло свого розв'язання, тому не викликає сумніву, що наукові дослідження у вибраному здобувачем напрямі є актуальними як в теоретичному, так і практичному аспектах.

Актуальність дисертаційної роботи В. А. Галагуза підтверджується також тим, що вона протягом 2010—2014 рр. виконувалася в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України в рамках двох проектів, що фінансувалися з державного бюджету, а саме «Спрямований синтез в іонних розплавах при формуванні електропровідних структур нанокристалічних оксидів, фосфатів, карбідів (Мп, Fe, Sn, W)» (№ держреєстрації 112U002295) та «Розробка нових нанорозмірних матеріалів на основі кремнію і літійзалізофосфату та вивчення фізико-хімічних перетворень при їх зворотному літіюванні в якості електродів літій-іонних акумуляторів нового покоління» (Державної цільова програма «Нанотехнології та наноматеріали», № держреєстрації 0110UP04654).

Дисертаційна робота В. А. Галагуза написана українською мовою та має класичну структуру. Вона складається з Анотації/Summary, Змісту, Переліку умовних позначень та скорочень, Вступу, п'яти розділів, Висновків, Списку використаної літератури та Додатку. Роботу викладено на 149 с. машинописного тексту з дотриманням в цілому основних правил оформлення дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата та доктора наук відповідно до ДСТУ 3008-95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення».

Робота містить 54 рисунки та 13 таблиць.

У **Анотації/Summary** українською та англійською мовою стисло висвітлено мету роботи, її основні результати та висновки, зроблені на їхній основі, наведено ключові слова, які описують зміст роботи, та подано список публікацій здобувача за матеріалами дисертації.

Список авторських публікацій по темі дисертації містить 12 позицій: 6 статей у фахових виданнях (в т.ч. 2 — у виданнях, які реферуються у наукометричній базі *Scopus*) та 6 тез доповідей на конференціях різного рівня. Аналіз опублікованих тез доповідей на наукових конференціях та симпозіумах свідчить про достатню апробацію практично всіх розділів поданої дисертаційної роботи.

У Переліку умовних позначень та скорочень наведено абревіатури, які були використані в тексті дисертаційної роботи.

У **Вступі** розкрито актуальність вибраної тематики наукових досліджень, показано їх зв'язок з науковими планами та темами. Автор достатньо чітко сформулював мету роботи — встановити умови формування нанокристалічного LiFePO₄, його композиту з провідним вуглецем та з'ясувати вплив різних факторів на фізико-хімічні властивості одержаного LiFePO₄/С як катодного матеріалу літій-іонних батарей, а також перелік завдань, які необхідно було розв'язати для досягнення цієї мети. Далі подано відомості про об'єкт, предмет та методи досліджень, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, внесок в дисертаційну роботу особисто здобувача та основних співавторів її публікацій, апробацію одержаних результатів, відомості про публікації за матеріалами дисертації, структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У Розділі 1. Літературний огляд розглянуто сучасний стан та перспективи розвитку літій-іонних акумуляторів (ЛІА), характеристики, переваги та недоліки розроблених на даний час електроактивних речовин негативних електродів ЛІА, а також особливості використання в цій ролі LiFePO₄. Також проаналізовано основні методи синтезу та властивості структури і морфології отримуваного LiFePO₄. Окрім того розглянуто новий клас іонних рідин — так звані глибоко-евтектичні розчинники та перспективи їх використання як реакційного середовища під час синтезу електроактивних матеріалів для ХДС. Розділ закінчується постановкою завдань досліджень, а саме необхідності розробки нових методів синтезу нанокристалічного LiFePO₄ з якісним провідним вуглецевим покриттям, які б відповідали вимогам щодо масштабування та подальшої комерціалізації.

У Розділі 2. Вихідні реагенти, методи синтезу та досліджень наведено характеристики вихідних реагентів, методики синтезу NH₄FePO₄·2H₂O (базового прекурсору), виготовлення електродів та електрохімічних комірок, гравіметричного методу визначення вуглецю в композиті LiFePO₄/C та подано інформацію про основні методи фізико-хімічних досліджень, які були використані для характеризації синтезованих зразків та сконструйованих макетів ЛІА.

У Розділі 3. Синтез LiFePO₄/С в сольових розплавах наведено результати використання сольових евтектичних розплавів як реакційного середовища для синтезу LiFePO₄. Показано, що в більшості випадків за використання NH₄FePO₄·H₂O як прекурсору Fe(II) можливий синтез нанокристалічного (30–60 нм) LiFePO₄. При цьому суттєво (з 12–36 до 1 год) зменшується тривалість синтезу порівняно з твердофазним методом. Водночає відмічено низьку відтворюваність результатів та наявність домішок в кінцевому продукті, що пов'язано з термічною нестабільністю солей та

їхньою взаємодією з компонентами реакційної суміші за високих температур синтезу. Окрім того досліджено заряд/розрядні характеристики макетів ЛІА на основі синтезованих зразків LiFePO₄/C, розраховано питому розрядну ємність та коефіцієнти дифузії літію в електроактивному матеріалі залежно від режиму функціонування ХДС.

Результати досліджень щодо використання іонної рідини холін-хлорид – диетиленгліколь (ChCl–DEG) як реакційного середовища для рідинно-фазового термічно ініційованого синтезу композиту LiFePO₄/C подано у Розділі 4. Синтез LiFePO₄/с з використанням NH₄FePO₄·H₂O у якості базового прекурсору. Виявлено ефективність такого середовища для реалізації іонообмінної реакції NH₄FePO₄·H₂O з літій ацетатом та з'ясовано оптимальні умови процесу, оцінено товщину і якість вуглецевого покриття. Окрім того проведено порівняння рідинно- та твердофазного синтезу LiFePO₄/C в середовищі ChCl-DEG за використання мікрохвильового нагріву. Визначено оптимальні потужності та тривалість опромінення, їх вплив на склад та морфологію отриманого продукту. Показано, що незалежно від методу синтезу в середовищі ChCl–DEG отримуються матеріали з близькими функціональними властивостями, які суттєво перевищують властивості дисперсій синтезованих в середовищі розплавів солей.

Розділ 5. Рідиннофазний синтез LiFePO₄/C в середовищі ChCl-DEG з використанням у якості прекурсорів феруму(II) (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, FeC₂O₄·2H₂O та (C₆H₁₁O₇)₂Fe присвячений вивчення взаємодії цих похідних заліза(II) з солями літію (CH₃COOLi, Li₂CO₃). Встановлено, що у всіх випадках має місце утворення нанокристалічного LiFePO₄, проте кінцевий продукт синтезу за використання FeC₂O₄·2H₂O та (C₆H₁₁O₇)₂Fe) містить значні кількості домішок (Li₃PO₄, Li₃Fe₂(PO₄)₃ та Fe₂O₃). Виявлено, що зміна морфології отриманих осадів LiFePO₄ (з пластинчастої, за використання як прекурсору NH₄FePO₄·H₂O, на фрактальну) призводить до погіршення електрохімічних характеристик композиту. На прикладі отриманих зразків показано ефективність використання раманівської- та XPS-спектроскопії для контролю природи і складу поверхневих шарів композиту LiFePO₄/C. З'ясовано умови формування якісного провідного вуглецевого покриття на частинках LiFePO₄ та оцінено його товщину (≤ 4 нм).

Кожен розділ починається зі вступу, де обґрунтовується необхідність проведення досліджень, результати яких наведені у ньому, та закінчується узагальненнями або деталізованими висновки щодо представленого матеріалу.

У Висновках подано основні узагальнені результати, отримані здобувачем в ході виконання роботи.

Список використаної літератури містить **173** посилання, які вийшли з друку в основному після 2005 року (понад 90%), в тому числі майже кожне восьме — протягом останніх п'яти (з 2015 року) років.

Додаток містить список публікацій здобувача за темою дисертаційної роботи.

В ході виконання дисертаційної роботи здобувачем вперше одержано низку важливих та цікавих наукових результатів, зокрема:

- показано ефективність іонних рідин (розплавлених евтектичних сумішей нітратів, хлоридів чи ацетатів) як середовища під час синтезу LiFePO₄ за використання прекурсорів заліза(II) різної природи. Завдяки утворенню нанодисперсних зразків LiFePO₄ кристалічної природи уникнуто стадії високотемпературної кристалізації аморфного LiFePO₄ та можливості окиснення при цьому Fe(II) до Fe(III);
- за невисоких (245 °C) температур отримано нанокристалічний (30–60 нм) LiFePO₄, використовуючи середовище іонної рідини холін хлорид – диетиленгліколь та показано шляхи регулювання дисперсності, структури та морфології LiFePO₄;
- досліджено вплив потужності та тривалості обробки надвисокочастотним випромінюванням реакційної суміші на швидкість отримання, морфологію і дисперсність LiFePO₄ залежно від природи використаних прекурсорів;
- запропоновано режим формування нанокомпозиту LiFePO₄/C, використовуючи органічні сполуки, який не призводить до окиснення LiFePO₄.

Не викликає сумніви **практична значимість** даної роботи, насамперед для створення нових промислових зразків літій-іонних акумуляторів на основі нанодисперсного літій-ферум(II) фосфату з високими електрохімічними та експлуатаційними характеристиками. Зокрема дисертантом розроблено методики синтезу в середовищі іонних рідин нанодисперсного LiFePO₄ та нанесення на поверхню його частинок провідних вуглецевих покрить. На нашу думку ці методики також можуть бути використані для отримання інших типів електроактивних матеріалів для хімічних джерел струму та для функціоналізації поверхні різноманітних матеріалів різного призначення провідним sp²-вуглецевим покриттям, відповідно. Можна сподіватися, що з часом авторські приорітети на ці розробки будуть з часом захищені патентами.

Автореферат адекватно відображає зміст дисертаційної роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації. Наводиться достатньо детальний опис результатів дослідження. Загальна характеристика роботи, її основні положення та висновки в дисертації і авторефераті **тотожні**.

Детальне ознайомлення з дисертаційною роботою дає підстави стверджувати, що чітке формулювання здобувачем мети роботи, використання взаємодоповнюючих методів дослідження (Х-променевий фазовий аналіз, енергодисперсійна Х-променева, Х-променева фотоелектронна та раманівська спектроскопія, трансмісійна і скануюча електронна мікроскопія, циклічна вольтамперометрія та спектроскопія електрохімічного імпедансу тощо), а також всебічний аналіз літературних джерел та отриманих експериментальних і теоретичних результатів дали змогу здобувачу успішно розв'язати поставлені завдання досліджень та сформулювати обгрунтовані висновки, що свідчить про завершеність дисертаційної роботи в рамках поставлених завдань, а також достовірність отриманих результатів.

Водночас до матеріалу, викладеного в дисертаційній роботі, виникли наступні зауваження та побажання, а саме:

1. Об'єктом дослідження, за автором, є *Нанокристалічний LiFePO*₄ та його вуглецевий композит. Проте, згідно з діючими вимогами до дисертаційних робіт [Бюлетень ВАК України, № 6 (2007) 42], об'єкт — це «... процес або явище, що породжує

проблемну ситуацію й обране для вивчення». Тому можна запропонувати, що об'єктом досліджень могло б бути Формування LiFePO₄ нанокристалічного ступеня дисперсності в середовищі іонних рідин та використання вуглецевого композиту на його основі в літієвих хімічних джерелах струму.

- 2. У **Вступі**, а саме пункті, який стосується особистого внеску здобувача, зазначено, що автором роботи безпосередньо проведено *«експериментальні роботи із синтезу LiFePO4/С та електрохімічного тестування електродів на основі LiFePO4/С»*. Водночас у дисертації відсутні будь-які згадки про походження результатів X-променевого дифракційного аналізу, електронної мікроскопії та раманівської спектроскопії, які займають суттєве місце в структурі роботи та важливі для інтерпретації її основних положень.
- 3. На нашу думку **Літературний огляд** до дисертаційної роботи надто великий за обсягом та переобтяжений деталями замість того щоб містити узагальнення щодо певних положень дисертаційної роботи. При загальному обсязі основної частини дисертації 110 с., частка літературного огляду становить 35 % (38 с.) проти традиційних 20%, згідно з попередніми (проте вже не діючими) вимогами до оформлення дисертацій.
- 4. Виникли запитання щодо окремих експериментальних деталей, які можуть бути суттєвими для інтерпретації отриманих результатів. Зокрема ϵ бажаним з'ясувати наступне:
 - вказати чи проводилася попередньої підготовки реагентів перед їхнім вико ристанням і якщо так, то яка саме;
 - методика виготовлення електродів для макетів ХДС описана в розділі 2.2 досить детально, проте лише щодо послідовності відповідних операцій. Водночас кількісних даних, які забезпечували б відтворюваність результатів, як то режими помолу зразків LiFePO₄ та ступінь дисперсності отриманих порошків, режими та тривалість диспергування компонентів під час формування активної маси електроду, за якого тиску відбувалося пресування висушеного композиту тощо в роботи не наведено. Більше того, відсутні також дані щодо характеристик отриманих електродів, а саме їхня площа, товщина та маса нанесеного шару електроактивної речовини, які мають суттєвий вплив на електричні характеристики отриманого виробу;
 - автор використовував два типи двоелектродних комірок (рис. 2.2), проте ніде в тексті не зазначено для яких саме досліджень був призначений кожен з них;
 - при формуванні активної маси полімерне зв'язуюче вносили у вигляді розчину у 1-метил-піролідоні (с. 67), який потім видаляли, двостадійно (за температур 60 та 120°С) висушуючи нанесену на підкладку активну масу (с. 68). Водночас, згідно з табличними даними, температура кипіння згаданого вище розчинника становить 202–204°С, тож його видалення протягом всього 4 годин за таких температур є малоймовірне;
 - у роботі використовували декілька моделей електронних мікроскопів (Розділ 2.4.2), проте ніде не зазначено які результати на якому саме обладнанні були отримані;

- на с. 94 зазначено, що для розкладу раманівських спектрів на індивідуальні смуги застосовано процедуру «Voight», проте не зазначено яке програмне забезпечення було використано для цього.
- 5. Виникли окремі застереження до представлення та обговорення результатів досліджень, а саме:
 - Розділи 3–5 містять багато експериментальних деталей, що стосуються методик синтезу LiFePO₄ та композиту LiFePO₄/C, та які, на нашу думку, було б доцільно узагальнити і винести у Розділ 2;
 - автор використовує терміни «катод / анод» чи «катодний / анодний матеріал» стосовно літієвих акумуляторів. Проте у випадку вторинних електрохімічних систем той самий електрод може бути як катодом, так і анодом залежно від режиму функціонування (заряджання чи розряду) джерела струму. Як наслідок, у рис. 1.8 (верхній) вкралася помилка щодо назв електродів. Тому доцільнішим було б вживати терміни «негативний / позитивний електрод» («електроактивний матеріал негативного / позитивного електрода») та вказувати режим функціонування акумулятора;
 - є загальноприйнятим для кращої інтерпретації результатів X-променевого фазового аналізу безпосередньо на дифрактограмах проводити віднесення основних рефлексів до відповідних кристалічних фаз. Проте це зроблено автором практично лише на рисунках 3.1, 3.2, 3,4 та 3.6 (в паперовій версії внаслідок використання червоного кольору цих результатів, на жаль, не видно), але лише для рефлексів LiFePO₄. Тож питання про джерела походження інших рефлексів (природу інших продуктів синтезу) часто залишається відкритим. Прикладом може служити дифрактограма наведена на рис. 3.8: синтез проводили в евтектиці калій та кадмій ацетатів, проте автор стверджує, що інші фази, окрім LiFePO₄, серед продуктів відсутні, що малоймовірно виходячи з табличних даних розчинності, зокрема кадмій фосфату;
 - автор не надає жодної інформації щодо складу отриманих зразків LiFePO₄, а саме чи було синтезовано продукт стехіометричного складу, чи нестехіометричний Li₁-xFePO₄. Окрім того бажаним було б отримати інформацію про виходи та чистоту синтезованих зразків (природу та відсотковий вміст основних домішок);
 - на с. 89–90 стверджується, що результатом реакції іонного обміну в середовищі DEG-холін хлорид за результатами XRD є «добре кристалізовані порошки LiFePO₄ зі структурою олівіну». Проте X-променевий фазовий аналіз дає інформацію лише про фазовий склад але не про структуру продуктів (для цього необхідний X-променевий структурний аналіз, про проведення якого автор у Розділі 2 не згадує);
 - в тексті роботи автор наводить експериментально знайдені значення питомої (за масою) розрядної ємності, проте залишилося незрозумілим яким саме чином вона розраховувалася: відносно маси макету загалом, маси макету без урахування конструкційних елементів, чи лише стосовно маси електроактивної речовини позитивного електроду? Окрім того, важливими характеристиками будь-якого хімічного джерела струму є питома енергія та віддача за енергією, тож, на нашу

- думку, автору варто було б також розрахувати та проаналізувати ці параметри акумулятора, тим більше, що вихідні дані для цього ним вже отримано;
- підписи до окремих рисунків, а саме 4.8, 4.15 та 4.21; 4.7, 4.14, 4.20 та 5.8; 4.9, 4.16, 4.22 та 5.9, повністю ідентичні, що ускладнює роботу з текстом дисертаційної роботи. На нашу думку, автор мав би давати більш повні підписи до ілюстрацій, відмічаючи у них за яких умов було отримано той чи інший зразок композиту LiFePO₄/C;
- 6. Виходячи з назви, дана дисертаційна робота є присвячена 1) синтезу нанокомпозитів LiFePO₄/C та 2) їхнім фізико-хімічним, головно електрохімічним, властивостям. Проте з шести **Висновків** роботи лише один (п. 6) присвячений другій складовій.
- 7. Оформлення роботи ϵ добре, проте:
 - було б доцільним дати посилання на публікації автора за темою дисертації у підписах до рисунків чи таблиць у Розділах 3–5;
 - рисунки 4.9, 4.16, 4.22 та 5.9 підписано як «Залежність густини струму ... від швидкості розгортки потенціалу» проте реально на рисунку наведено залежність сили струму від швидкості сканування в ступені ½;
 - на с. 91 є посилання на дифрактограму на рис. 4.3, проте під таким номером у роботі наведено EDX-спектр;
 - в роботі подекуди зустрічаються назви речовин за застарілою номенклатурою, незрозумілі/невдалі вирази та терміни, кальки з російської, описки тощо, зокрема: «діоксид кобальту» (с. 32), «пентаоксид ванадію» (с. 35); «стереохімічна неподілена пара (електронів?)», «неповновалентний катіон», «висока провідність іонів літію» (с. 30), «екстракція іонів літію зі структури» замість «деінтеркаляція» (с. 40, 79), представлення формул солей FeHPO4 та Fe(H2PO4) у вигляді HFePO4 та H4Fe(PO4)2 (с. 65); «малі пікові струми» (щодо ЦВА, с. 85), «густина струму в піці» (с. 97), порошок LiFePO4 «синтезований з оксалату (а) та глюконату»? (с. 118); «в якості» замість «як», «в порівнянні з» замість «порівняно з», «окислення» замість «окиснення»; в Переліку умовних позначень ЕDX розшифровано як «рентгенівська фотоелектронна спектроскопія», а абревіатура ЛІБ (с. 20) у ньому відсутня тощо;
 - певні зауваження викликає Список використаної літератури, зокрема: 1) назви одних і тих же журналів подаються двояко повні та скорочені, наприклад [19] і [30], [22] і [48] тощо; 2) відсутні ініціали біля прізвищ деяких авторів у працях, наприклад [10–12, 35, ...]; автори окремих статей, наприклад [2, 3, 14, 17, ...], наводяться чомусь у квадратних дужках, хоча згідно з існуючими вимогами це мало б стосуватися лише [et al.].

Вказані зауваження, більшість з яких мають характер побажань, не знижують загальну високу оцінку роботи, а також не впливають на результати та основні висновки дисертаційної роботи, яка ϵ цілісним та завершеним науковим дослідженням в рамках поставлених завдань.

На основі вищесказаного можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

- 1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обгрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота "Синтез нанокомпозитів LiFePO₄/C та фізико-хімічні властивості катодного матеріалу на їх основі" відповідає вимогам пп. 9 та 11−14 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року, № 1159 від 30 грудня 2015 року та № 567 від 27 липня 2016 року.
- 2. Дисертаційна робота **відповідає Паспорту спеціальності** 02.00.04 фізична хімія за такими пунктами:
 - Теорія хімічних реакцій, кінетика й механізм реакцій у газах, рідинах, твердих тілах і молекулярно організованих системах.
 - Взаємозв'язок хімічної будови речовин з їх реакційною здатністю
 - Вплив фізичних факторів температури, тиску, ультрафіолетового, інфрачервоного, радіаційного та інших видів випромінювання, електричного та магнітного полів тощо на хімічні процеси.
- 3. Кількість та якість наукових праць Галагуза В.А., опублікованих за результатами дисертаційної роботи, відповідає Наказу № 1112 МОНмолодьспорту України від 17 жовтня 2012 року «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук» із змінами, внесеними згідно з Наказами МОНмолодьспорту України № 1380 від 3 грудня 2012 року та № 365 від 21 березня 2013 року.
- 4. Здобувач Галагуз Вадим Анатолійович **заслуговує присудження** наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 фізична хімія.

28 лютого 2019 року

Офіційний опонент –

Завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка, доктор хімічних наук, професор

О. В. Решетняк

Грабовецька

Власноручний підпис професора Решетняка О.В. підтверджую

Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент

Bigrys ragiliuol y cnew javizobory & \$26.218.01 01.03.19

Brenuir cerpemop:

breny pogy

19. Rhenrys