

Відгук офіційного опонента

на дисертацію **Бандури Христини Володимирівни**
**“Структура та електрохімічні властивості композитів гідроксид
нікелю / відновлений оксид графену”**,

представлену на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Розвиток низьковольтної, малопотужної електроніки підвищує попит на перезаряджувані джерела струму, серед яких особливе місце, з точки зору функціональних характеристик, посідають електрохімічні суперконденсатори. Ефективність функціонування даних накопичувачів енергії визначається властивостями електродних матеріалів, зокрема їх морфологічними характеристиками, електрофізичними властивостями та електрохімічною активністю. Одними із таких матеріалів є оксиди та гідроксиди перехідних металів, які володіють високими теоретичними значеннями питомої ємності, що зумовлено протіканням швидких поверхневих редокс-реакцій. Серед них варто відзначити гідроксид нікелю, оскільки даному матеріалу властива значна теоретична величина питомої ємності, шарувата відкрита структура та низька технологічна вартість. Проте на заваді продуктивному використанню цього матеріалу як основи для електрода псевдоємнісного конденсатора стають низька електропровідність та мала ефективність циклювальної здатності.

Однією із можливостей вирішення даної проблеми є створення композитних матеріалів на основі гідроксиду нікелю та вуглецевих наноматеріалів, оскільки для таких композитних систем стає можливим паралельне застосування псевдоємнісного та механізму подвійного електричного шару ((ПЕШ)-механізму) накопичення заряду. Важливо, що в ряді випадків спостерігається синергізм властивостей складових композиту, що дозволяє отримати матеріали зі специфічним поєднанням структурно-морфологічних та електрохімічних властивостей. Важливу роль відіграє тип та структурне впорядкування вуглецевої компоненти матеріалу.

Останнім часом багато уваги привертає відновлений оксид графену (ВОГ), який завдяки своїм фізико-хімічним властивостям може стати альтернативою графену в різноманітних технологічних застосуваннях, зокрема при формуванні електрохімічних накопичувачів енергії. **Таким чином, актуальним є пошук варіантів покращення ємнісних та енергетичних характеристик гібридних електрохімічних суперконденсаторів шляхом отримання нових композитних матеріалів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену.**

Значимість і актуальність роботи підтверджується тим фактом, що отримані і викладені в ній результати були одержані в рамках науково-дослідницької роботи кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”, зокрема при виконанні проекту “Електродні матеріали для суперконденсаторів на основі нанокompозитів вуглець / сульфід чи оксиди металів” (№ 0116U006805), що вказано у дисертації і авторефераті роботи.

Мета і завдання дослідження: встановлення закономірностей формування композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену (ВОГ) та оксиду графену, отриманого різними методами. З’ясування впливу вмісту графенової компоненти у композиті гідроксид нікелю/відновлений оксид графену на його електричні та електрохімічні властивості, дослідження електрохімічної поведінки та ємнісних характеристик цих систем у лужному електроліті.

До найбільш істотних здобутків, наукових результатів та нових фактів, що містяться у дисертації відповідно до її мети, необхідно віднести те, що у роботі вперше:

– встановлено, що для графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура властивим є протонний тип перенесення заряду з різними значеннями енергії активації, а для відновленого оксиду графену міграція носіїв заряду в межах графенових пакетів відбувається паралельно з перколяцією електронів між окремими пакетами графену.

– показано, що для відновленого оксиду графену, одержаного за протоколом Хамерса (утворений пластинчастими частинками розмірами 15-35 нм при товщині 5 нм) та Маркано-Тоура (складається з протяжних агрегованих вуглецевих пакетів з середньою товщиною 12 нм) значення енергії активації провідності становлять 0,60-0,80 та 0,06-0,08 еВ відповідно, що зумовлено морфологічними відмінностями між матеріалами при значеннях їх питомої площі поверхні 1154 і 856 м²·г⁻¹.

– встановлено, що для гідроксиду нікелю з ламелярними частинками розмірами 15 нм, які формують агломерати величиною 1-2 мкм, основним є протонний тип електропровідності при значенні енергії активації 0,49±0,03 еВ. Для композитів на основі β-Ni(OH)₂ та відновленого оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура (розмір частинок в обох випадках до 13 нм з орієнтацією в кристалографічній площині (001)) при температурі < 100 °С та у низькому діапазоні частот основною є протонна провідність, тоді як при вищих температурах та частотах підвищується вплив провідності графенової складової.

– виявлено, що для електродів композиту $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 / \text{VOG}(\text{X})$ при масовому співвідношенні складових 2:1 максимальні значення питомої ємності, визначені методом потенціодинамічного циклювання, становлять $513 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, а максимальне значення питомої енергії становить $17 \text{ Вт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$ при питомій потужності $20 \text{ Вт}\cdot\text{кг}^{-1}$.

– досліджено та встановлено вплив вмісту графенової компоненти в композитах на основі $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ та відновленого оксиду графену за Маркано-Тоуром (при масовому співвідношенні 2:1, 1:1, 1:2) на їх електрохімічні властивості. Найвище значення питомої ємності отримано для композитного матеріалу з найменшою масовою часткою графенової компоненти – $145 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$, порівняно зі $102 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ та $89 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ для композитів з масовим співвідношенням компонент 1:1 та 1:2 відповідно, при цьому збільшення вмісту графенової складової у композитному матеріалі призводить до росту ступеня дисперсності матеріалу та збільшення міжплощинних відстаней в структурі $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ у напрямку осі c .

– з'ясовано, що вклад псевдоємнісної складової у загальну ємність електрода на основі композитного матеріалу $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 / \text{відновлений оксид графену}$ (за Хамерсом) становить 91%.

Достовірність та обґрунтованість отриманих у дисертаційній роботі результатів та зроблених на їх основі висновків забезпечується застосуванням адекватних до поставлених завдань технологій одержання композитів та взаємодоповнюючих експериментальних і теоретичних методів досліджень, таких як: X-променевиий дифракційний структурно-фазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне циклювання. Під час вивчення електрохімічних властивостей композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену застосовано загальноприйняті експериментальні методи вимірювання ємнісних характеристик та статистичну обробку експериментальних даних.

Практичне значення одержаних результатів.

У роботі запропоновано нові варіанти композитних матеріалів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену, які можна використовувати в якості ефективних електродів пристроїв накопичення енергії псевдоємнісного типу. Встановлено вплив складу композитів на їх енергоємнісні характеристики, а також залежність електрофізичних властивостей відновленого хімічним методом оксиду графену від умов його отримання.

Результати, подані у дисертації достатньо широко апробовані, доповідались і

обговорювались на профільних міжнародних наукових конференціях. Публікації автора у фахових наукових журналах повністю відповідають темі і змісту дисертації. Зміст дисертації та автореферату відповідає темі роботи, поставленій меті і завданням, що у ній вирішуються, а також спеціальності, за якою вона подана до захисту.

Поряд з цікавими з наукової та прикладної точок зору результатів, до роботи є ряд **запитань та зауважень**:

1. В актуальності вибору даних матеріалів для досліджень електрохімічних властивостей вказано, що успішному застосуванню гідроксиду нікелю як електродного матеріалу у пристроях накопичення енергії перешкоджає його низька електропровідність, з метою підвищення якої створюють композитні матеріали гідроксид нікелю / відновлений оксид графену. У третьому розділі при дослідженні електрофізичних властивостей композитного матеріалу β -Ni(OH)₂ / ВОГ(МТ) отримано, що найвищими значеннями електропровідності характеризується композитний матеріал з найбільшою масовою часткою графенової складової (1:2), проте, як показали ЦВА-дослідження, цей електродний матеріал виявив найнижчі значення питомої ємності. Чим це зумовлено?
2. В другому розділі надто детально описано деякі питання, які викладені в підручниках, проте мало уваги приділено аналізу похибок та шляхам підвищення точності вимірювань. Було б доцільно надати ширшу інформацію про точність визначення, зокрема, структурних параметрів отриманих матеріалів, а саме міжплощинної відстані для графенових структур та коректність застосування рівняння Шеррера для аналізу товщини та розмірів частинок відновленого оксиду графену.
3. Дисертанткою досліджено та встановлено, що збільшення вмісту графенової компоненти у композитному матеріалі β -Ni(OH)₂ / відновлений оксид графену негативно відображається на його електрохімічних характеристиках, проте не надано пояснення таких причинно-наслідкових зв'язків.
4. Чим пояснюється вибір діапазону температур, в якому було здійснено вимірювання частотних залежностей питомої електропровідності композитних матеріалів, які досліджувалися в роботі?
5. В дисертації зустрічаються слова, терміни чи скорочення, запозичені з російської чи англійської мов, що дещо ускладнює сприйняття матеріалу.

Поставлені запитання та зроблені зауваження, як і наведені дрібні недоліки не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну, високу оцінку.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам.

Дисертація Бандури Христини Володимирівни є цілісним завершеним науковим дослідженням, виконана на належно високому рівні, в якому отримано та обгрунтовано нові наукові результати в галузі фізики і хімії поверхні.

Основні результати роботи висвітлені у 13 наукових публікаціях, серед яких 7 статей у фахових наукових журналах, зокрема 5 з них опубліковано у журналах, які внесені до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus та / або Web of Science, 5 – у наукових періодичних виданнях іноземних держав, та 6 тез доповідей міжнародних наукових конференцій.

Вважаю, що дисертаційна робота Бандури Христини Володимирівни “Структура та електрохімічні властивості композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену” за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків повністю відповідає вимогам ДАК МОН України, а саме пунктам 11 та 12 “Порядку присудження наукових ступенів”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 року №567, зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 656 від 19.08.2015 р., № 1159 від 30.12.2015 р. та № 567 від 27.07.2016 р.), а її автор, Бандура Христина Володимирівна, заслуговує на присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор кафедри
сенсорної та напівпровідникової електроніки
Львівського національного університету імені
Івана Франка, професор

Вчений секретар Львівського національного
університету імені Івана Франка, доцент



Львівський національний
університет імені Івана Франка
030215/393
15 11 19