

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Бандури Христини Володимирівни

«Структура та електрохімічні властивості композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

Дисертаційна робота присвячена отриманню та дослідженню екологічно чистих та економічно вигідних матеріалів з високими значеннями питомої ємності та питомої енергії для їх застосування в електрохімічних джерелах струму. Основна увага в роботі приділена композитним матеріалам гідроксид нікелю / відновлений оксид графену, пошуку взаємозв'язку між умовами отримання, структурою і морфологією, з одного боку, та їх електрохімічними властивостями, з іншого.

Дисертація викладена на 175 сторінках друкованого тексту і складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, який включає 255 пунктів, та проілюстрована 86 рисунками.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми досліджень, сформульовано мету та основні завдання, представлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, визначено об'єкт і предмет дослідження, наведено кількісні дані про структуру та обсяг дисертації.

В першому розділі наведений аналіз літературних даних та загальна характеристика кристалічної структури гідроксиду нікелю та фізико-хімічні властивості матеріалу, описано найбільш використовувані методи синтезу β -Ni(OH)₂ та проаналізовано вплив умов отримання матеріалу на розміри його частинок, морфологію та властивості. Виконано аналіз еволюції структурних моделей оксиду графену і методик його отримання та відновлення. Викладено також загальну характеристику електрохімічних властивостей композиту гідроксид нікелю / відновлений оксид графену на основі наявних літературних даних. Зроблено висновки про перспективи використання композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену в електрохімічних системах накопичення заряду за умови цілеспрямованої модифікації його морфологічних та електрофізичних властивостей.

У другому розділі детально описано експериментальні методики, які використовували при аналізі фізико-хімічних властивостей синтезованих матеріалів.

Третій розділ містить порівняльний аналіз структури, морфології та електричних властивостей оксиду графену, отриманого методами Хамерса та Маркано-Тоура та відновленого хімічним способом. Встановлено, що зміна співвідношення $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ та збільшення кількості KMnO_4 під час синтезу методом Маркано-Тоура сприяють підвищенню ефективності процесу окиснення, що призводить до отримання більш упорядкованої вуглецевої сітки, на основі чого можна зробити висновок, що даний метод, порівняно із синтезом Хамерса, дає можливість отримати менше дефектів у базальній площині графіту.

У четвертому розділі описано синтез композитних матеріалів на основі гідротермально синтезованого гідроксиду нікелю та хімічно відновленого оксиду графену (за Хамерсом – далі позначено як X та Маркано-Тоуром – МТ) ультразвуковим диспергуванням, досліджено їх структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні характеристики. На основі отриманих результатів запропоновано механізм формування даних композитних матеріалів, який визначається способом їх отримання. Для композитів $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{VOG}(\text{X})$ з масовим співвідношенням компонентів 2:1 отримане значення питомої ємності становить $513 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ з результатів потенціодинамічного циклування та $494 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ - з даних гальваностатичного тестування. Проведено розділення вкладів псевдоємності та ємності ПЕШ та встановлено, що вклад псевдоємнісної складової у загальну ємність електрода на основі композитного матеріалу $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{VOG}(\text{X})$ складає 91%.

Проаналізовано вплив масової частки графенової складової на структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні властивості композиту гідроксид нікелю/відновлений оксид графену (МТ). Встановлено, що збільшення масової частки графенової складової у композитному матеріалі призводить до росту дисперсності матеріалу та збільшення міжплощинних відстаней в структурі $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ в напрямку осі *c*. Найвищі значення питомої ємності отримано для композитного матеріалу $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2/\text{VOG}(\text{МТ})$ із співвідношенням складових (2:1), а найнижчі – з (1:2). З цього можна зробити висновок, що збільшення масової частки $\text{VOG}(\text{МТ})$ у композитному матеріалі призводить до погіршення його енергоємнісних параметрів.

Достовірність результатів експериментів підтверджується використанням сучасних методів експериментальних досліджень – X-променева дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія, потенціодинамічне та гальваностатичне циклування. Процедури обчислень є достатньо фізично

обґрунтованими, при цьому використовувались добре апробовані математичні методи.

Основні результати дисертації представлені у 13 наукових працях (7 статей у фахових наукових виданнях, 5 з яких належать до наукометричної бази даних Scopus, та 6 тез доповідей конференцій, які відтворюють основний зміст дисертаційної роботи, обсяг і характер досліджень.

Зауваження:

1. Обсяг огляду літератури (с.20-58) і опису методик дослідження (с.59-91), на мій погляд, занадто великі в порівнянні з обсягом експериментальної частини (с.92-144).

2. Вважаю зайвим в дисертації детальний опис теоретичних основ використаних методик дослідження.

3. Як відомо, вперше використання в суперконденсаторах гібридної системи з позитивним електродом на основі гідроксиду нікелю було запропоновано Степановим, Варакіним та Менуховим – див., наприклад, патент США №5986876, опублікований в 1997. Технологія виявилася досить успішною і згодом була навіть ліцензована компанією SAFT. Але в дисертації про ці роботи чомусь не згадується.

4. При описі вимірювань за трьохелектродною схемою (с.86 і с.120) не вказано співвідношення площ робочого і допоміжного електрода (проти-електрода). Сказано тільки, що він зроблений з платинового дроту. Але для коректних вимірювань його площа повинна бути істотно більше площі робочого електрода.

5. При відновленні ОГ гідразином (див., наприклад, с.111) немає згадки про те, чи є дані хімічного аналізу, що підтверджують відсутність заміщення кисень-вмісних груп на поверхні графену гетероатомами азоту.

6. Зустрічаються досить спірні обговорення експериментальних даних – наприклад, важко погодитись, що форма кривих ЦВА, представлених на рис.4.1.6 в дисертації або 15 в авторефераті, близька до прямокутної (на думку автора). Важко також говорити про які-небудь лінійні залежності на рис.4.1.8 (в) і (г) (він же рис.17 в авторефераті).

7. Залежність Ragone (рис.4.1.13 на с.132 або він же 21 в авторефераті) для композитного електрода $Ni(OH)_2/VOG$ виглядає досить дивно, коли з ростом потужності, що віддається на навантаження, починає зростати питома енергія. Це суперечить наявним експериментальним і теоретичним даним про подібні системи і такий результат слід було б ретельно перевірити.

Беручи до уваги кваліфікаційний характер дисертаційної роботи, наведені вище зауваження не зменшують, у цілому, її високої оцінки. Автореферат дисертації повністю відображає її зміст, а сама дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики і хімії поверхні. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними. Базуючись на вище сказаному вважаю, що дисертаційна робота Бандури Христини Володимирівни «Структура та електрохімічні властивості композитів гідроксид нікелю / відновлений оксид графену» відповідає вимогам ДАК МОН України, а саме пунктам 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 567 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року, а її авторка заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

доктор хімічних наук
завідувач відділу наноструктурних
вуглецевих матеріалів для енергозбереження
Інституту сорбції та проблем
ендоєкології НАН України


Ю.А. Малстін

18 листопада 2019 р.

Власноручний підпис Ю.А. Малстіна засвідчую:

Вчений секретар ІСПЕ НАН України

к.х.н.


С.І. Мелішевич

Інститут проблем надповерхні
вул. Степанівська
03028/395
19 11 19