

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу В.М. Бойчук
**„Синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості
наносистем на основі сполук Ni та Mo і вуглецевих матеріалів”,**

подану до захисту на здобуття наукового ступеня
доктора фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертації

Акумулявання і зберігання заряду в електрохімічних конденсаторах відбувається в подвійному електричному шарі, який виникає на межі поділу фаз електрод/електроліт, тому електродні матеріали для конденсаторів повинні задовольняти деяким критеріям, серед яких низька електропровідність, розвинена питома поверхня, доступність пористої структури іонами чи молекулами електроліту, низька густина, легкість в формуванні електродів і т.і. Більшості перерахованих вимог задовольняють вуглецеві матеріали, які знаходяться в центрі уваги протягом останніх кількох років.

Споконвіку вуглець в тій чи іншій мірі бере участь в процесах виробництва і накопичення різних видів енергії: кам'яне вугілля є джерелом тепла, кокс використовується в металургії, графіт знайшов застосування в атомних реакторах і Li-іонних батареях, які перезаряджаються.

Різноманіття алотропних модифікацій і морфологічних типів роблять вуглець вельми перспективним матеріалом для електрохімічних галузей застосування: вуглецеві електроди добре поляризуються, є хімічно інертними, стійкі в широкому діапазоні температур, амфотерний характер вуглецю дозволяє йому виступати як катодом, так і анодом. Додатковою перевагою вуглецевих матеріалів з конструкторської точки зору є можливість використання активованих форм вуглецю у вигляді тканин або повсті без додавання сполучних компонентів.

Таким чином, не викликає сумніву той факт, що вуглецеві матеріали відіграють важливу роль у розвитку сучасної енергетики, а електрохімічні конденсатори мають значний потенціал як акумуляторів енергії, що актуалізує проблемну ситуацію, порушену в дисертації.

Не менш важливим і актуальним є пошук нових матеріалів і напрямків підвищення емнісних характеристик вуглецевих матеріалів їхнім допуванням нітрогенвмісними функціональними групами та створенням на їх основі композиційних систем з використанням гідроксидів, оксидів та сульфідів перехідних металів. Вибір останніх обумовлений можливостями створення гібридних електрохімічних конденсаторів з використанням водних електролітів.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків, рекомендацій

Сформульовані в роботі наукові положення, висновки і рекомендації є цілком обґрунтованими, оскільки являють собою узагальнення досить великого обсягу експериментального матеріалу, одержаного з використанням набору

таких стандартних і сучасних експериментальних методів як рентгеноструктурний аналіз, месбауерівська та імпедансна спектроскопія, оптична спектроскопія у видимому діапазоні електромагнітного випромінювання, рентгенівський мікрозондовий аналіз, малокутова рентгенівська дифрактометрія, растрова та трансмісійна електронна мікроскопія, циклічна вольтамперометрія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, раманівська спектроскопія. Наукові та практично значущі факти аргументовано та інтерпретовано на основі сучасних уявлень. Отже, ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації є високим і не викликає сумнівів.

Наукова новизна дисертаційної роботи

Дисертантка виконала порівняння впливу на властивості пористих вуглецевих матеріалів кислотної та лужної активації. Встановлені умови обробки вихідної сировини (оболонки абрикосових кісточок), які визначають морфологічні характеристики пористого вуглецевого матеріалу оптимальні для досягнення максимальних ємнісних та енергетичних параметрів електрохімічних конденсаторів з електродами із одержаних матеріалів.

Вперше запропоновано критерій розділення електростатичної та фарадеївської компонент ємності електродів з допованого нітрогеном пористого вуглецю, а також композитних систем, виготовлених з суміші гідроксиду нікелю та відновленого оксиду графену для експлуатації в електрохімічних конденсаторах.

Для зразків хімічно відновленого за методиками Хамерса та Маркано – Тоура оксиду графену вперше виконано порівняльний аналіз структури, морфології поверхні, частотних та температурних залежностей електропровідності.

В рамках пошуку нових систем для підвищення електроємнісних характеристик композитів на основі вуглецевих поруватих матеріалів та β -Ni(OH)₂, MoO₂, MoS₂ було встановлено, що вміст останніх критично впливає на експлуатаційні характеристики розроблених електрохімічних систем.

Поєднуючи кристалохімічний підхід та теорію часткового заряду, вперше було надано адекватний опис перебіг стадій нуклеації шпінельної фази у водних розчинах солей феруму та нікелю.

Вперше виконано комплексна оцінка впливу ступеня дисперсності й електропровідності композитних систем, до складу яких входять вуглецеві матеріали (мікро- та мезопористі, відновлений оксид графену) та нанодисперсні гідроксид нікелю, оксид та сульфід молібдену, залізо-нікелеві шпинелі на ємнісні характеристики досліджених систем при їх застосуванні як електродів електрохімічних конденсаторів в протонних електролітах.

Практичне значення одержаних результатів

Розкриті у роботі причинно-наслідкові зв'язки між умовами синтезу композитних систем, основною складовою яких є вуглецеві поруваті матеріали різної природи, і нанодисперсні оксиди чи сульфідні метали, та їхніми структурно-морфологічними характеристиками дозволило оптимізувати електрофізичні властивості запропонованих систем для досягнення високих показників електроємності електрохімічних конденсаторів.

Повнота викладення матеріалів дисертації в публікаціях і особистий внесок у них автора

За матеріалами дисертації опубліковано 26 робіт у фахових наукових виданнях (8 статей проіндексовано у науковометричній базі Scopus, 3 публікації включено до Web of Science). Результати роботи захищені двома патентами України, вона пройшла апробацію на низці спеціалізованих наукових форумів. Дисертантом особисто виконано основну частину експериментальної роботи, обробку та попередній аналіз результатів. Публікації з належною повнотою передають зміст дисертації. Особистий внесок дисертанта у виконану роботу є вирішальним.

Загальні дані про структуру роботи

Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків і списку використаних літературних джерел із 359 бібліографічних найменувань. Робота викладена на 271 сторінці. Вона містить 12 таблиць та 209 рисунків.

У вступі передано суть дисертації: обґрунтовано її актуальність, сформульовано мету і задачі дослідження, показано наукову новизну, практичне значення одержаних результатів, висвітлений зв'язок дисертаційної роботи з плановою тематикою Міністерства науки і освіти України.

Перший розділ – це критичний огляд літератури, в якому стисло розглянуто викладені фізичні принципи роботи електрохімічних конденсаторів, поведено їх систематизацію за механізмами накопичення енергії. Особливу увагу приділено розгляду електрохімічних властивостей вуглецевих наносистем та сполук *d*-перехідних металів і механізмів їхньої роботи в електрохімічних конденсаторах. Виходячи з проаналізованих літературних даних, обґрунтовано мету та завдання дослідження, намічено шляхи їх розв'язання.

У другому розділі наведені встановлені особисто дисертантом експериментальні дані щодо зв'язків між умовами синтезу та морфологічними і електрохімічними властивостями допованих азотом мікро- та мезопористих вуглецевих матеріалів. Описані стадії активації вуглецевих матеріалів та наведено переконливі докази переваги та недоліки кожної з них.

Третій розділ присвячено дослідженням властивостей відновленого оксиду графену, морфології його поверхні, здійснено порівняльний аналіз характеристик одержаного різними методами електродного матеріалу.

Наведені дані щодо електрохімічних властивостей відновленого графену та дано пояснення їхніх відмінностей в залежності від методу отримання.

У четвертому розділі розглянуто структурні та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та сульфідів молібдену, композитів на основі цих матеріалів з мікропористим вуглецем або відновленим оксидом графену. З температурної залежності питомої провідності матеріалів MoO_2 , MoO_2/rGO та MoO_2/C зроблений висновок щодо перколяційного типу перенесення електронів між локалізованими станами, залежного від відношення частот міграції та зовнішнього поля електромагнітного випромінювання.

П'ятий розділ описує структурні, морфологічні та електрохімічні властивості нанокompозитів на основі $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та відновленого оксиду графену. Описані методики отримання складових нанокompозитів – ультрадисперсного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та відновленого оксиду графену. За даними циклічної вольтамперометрії визначені питомі ємності для систем rGO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ та $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{rGO}$. Показано, що перевагами композиту в порівнянні з його складовими rGO та $\text{Ni}(\text{OH})_2$ є підвищена електропровідність, яка дозволяє оптимізувати фарадеївські процеси накопичення заряду з одночасною появою електростатичної складової.

У шостому розділі проведено детальний аналіз особливостей формування будови та впливу умов отримання матеріалів зі структурою шпинелі і композитних систем на основі цих матеріалів та на їх електрохімічні властивості, також відновленого оксиду графену.

Завершальний **сьомий розділ** дає детальний опис структурно-морфологічних та електрохімічних властивостей композитних матеріалів, до складу яких входять залізо-нікелеві шпинелі і відновлений графен. Описані основні методики отримання композиційних матеріалів, методом X-променевого аналізу встановлено їх склад, проведено віднесення основних піків дифрактограм. Науковою окрасою розділу є месбауерівські спектри, інтерпретація яких дозволила встановити детальну структурну інформацію зразків шпинелі.

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків не викликає сумніву. Однак, як і будь-яка комплексна робота, яка присвячена дослідженню закономірностей функціонування складних електрохімічних систем, дисертаційна робота В.М. Бойчук викликає низку **питань та зауважень**.

1. Дещо невдало, на мій погляд, описано об'єкт дослідження. Бюлетень ВАК України № 9-10, 2011 р. визначає об'єкт дослідження як процес або явище, що породжує проблемну ситуацію й обране для дослідження в дисертації. Авторка дисертації об'єкт дослідження визначила як проблематику одержання вуглецевих матеріалів, придатних до використання при створенні електродних матеріалів.

2. У роботі недоречно використовується слова «взаємозв'язок». Так, зокрема, предмет дослідження зазначений як взаємозв'язок між умовами синтезу (далі по тексту) та енергоємними параметрами. Отже, якщо дослівно трактувати таке формулювання, то енергоємнісні параметрами повинні впливати на умови синтезу.
3. Наводячи, прийняту у літературі інтерпретацію даних раманівської спектроскопії щодо вуглецевих матеріалів, авторка відносить D-смугу до атомів Карбону в sp^3 -гібризованому стані, а треба зазначити конкретну моду коливань таких атомів.
4. У дисертації та авторефераті відмічено факт наявності синергетичного впливу концентрації їдконого натру та кількості процедур активації, що, на думку Володимири Михайлівни, дозволяє контролювати загальну ємність вуглецевого електрода. По-перше, синергетичний вплив це зростання якоїсь величини, по-друге, кількість процедур активації в роботі обмежена однією чи двома.
5. Повний накопичений заряд за електростатичним механізмом, згідно даних роботи, має два внески – від подвійного електричного шару та від так званої фарадеївської ємності, яка передбачає перебіг певних електрохімічних процесів у приповерхневому шарі електродного матеріалу. Володимира Михайлівна в літературному огляді навела вичерпний перелік згаданих процесів, але нічого не зазначила відносно їхньої природи в досліджених матеріалах.
6. При застосуванні рівняння Рендлса – Шевчика не вказано, яка площа електрода була використана при розрахунках коефіцієнту дифузії іонів калію в поверхневому шарі діоксиду молібдену.
7. У роботі немає пояснення відсутності скін-ефекту в системах $NiFe_2O_4$ та $NiFe_2O_4/rGO$.
8. Перелік умовних позначень, наведений в дисертації, не містить скорочення ЕКХ.
9. Певну незручність при читанні дисертації та автореферату викликає те, що назви деяких фізичних величин та одиниць їхнього виміру у тексті наведено українською мовою, а на графіках – англійською.
10. Назва другого розділу дещо не відповідає матеріалу, який міститься в ньому. У цьому розділі наведені важливі результати щодо властивостей отриманих матеріалів, але немає відомостей відносно механізму накопичення заряду, під яким слід розуміти зміну досліджуваних властивостей від певних параметрів саме під час накопичення заряду.

Висновок. Зроблені зауваження не впливають на високу оцінку проаналізованої дисертаційної роботи в цілому, яку можна розглядати як непросте, завершене багатопланове оригінальне дослідження, виконане на

високому науковому рівні з важливим практичним значенням. Одержані результати відповідають сформульованій меті та поставленим задачам.

Автореферат і опубліковані роботи з належною повнотою передають зміст дисертаційної роботи.

Таким чином, за своєю актуальністю, науковим рівнем, практичною значущістю, достовірністю експериментальних результатів і ступенем обґрунтованості висновків та рекомендацій дисертаційна робота „Синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості наносистем на основі сполуки Ni та Mo і вуглецевих матеріалів”, повністю відповідає вимогам до кандидатських дисертацій пп. 10, 12, 13 Положення “Порядку присудження наукових ступенів”, і затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 423 від 24.07.2013 р. № 567, а її авторка **Бойчук Володимира Михайлівна** заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Доктор хімічних наук, професор
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідувач відділу квантової хімії
та фізико-хімії наносистем



В.В.Лобанов

Підпис д.х.н. В.В. Лобанова
Засвідчую
Учений секретар
Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
кандидат хімічних наук



А.М. Дацюк

02 030115/420
12 19