

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Мохнацької Лілії Василівни
**«СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
НАНОДИСПЕРСНИХ ОКСИДІВ ТА ОКСИД-ГІДРОКСИДІВ ЗАЛІЗА»**,
представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук
зі спеціальності 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

1. Актуальність теми.

Вивчення фізичних основ процесів, що відбуваються в електрохімічних джерелах живлення для покращення їх енергетичних та експлуатаційних характеристик на сьогоднішній день набувають нової актуальності, що зумовлено стрімким розвитком цифрової техніки та новітніх технологій в загальному. Необхідною умовою для якісного та кількісного покращення цих характеристик є розуміння процесів та формулювання загальних закономірностей функціонування електрохімічних систем. Одним із найбільш актуальних напрямків в сучасних автономних пристроях живлення на сьогодні залишається проблематика створення ефективних електрохімічних накопичувачів електричної енергії. Це завдання передбачає як створення нових електродних матеріалів, так і накопичення нових знань про взаємозв'язки між умовами їх отримання, комплексом їх структурних, електрофізичних та морфологічних властивостей, а також глибоке розуміння фізико-хімічних процесів, що відбуваються на межі розділу електрод/електроліт. Збільшення питомих енергетичних характеристик сучасних електрохімічних накопичувачів енергії, пов'язана з паралельним використанням різних механізмів накопичення заряду – формування подвійного електричного шару на межі розділу електрод / електроліт та перебіг фарадеївських процесів, зумовлених електросорбцією та поверхневими окисно-відновними реакціями, що накладає умови на підбір компонентів електрохімічної системи з врахуванням таких додаткових вимог, як економічна доцільність, технологічність та екологічність. Саме з таких позицій на сьогодні відбувається планомірний науковий пошук нових електродних матеріалів.

Оксиди перехідних металів, зокрема оксиди заліза, добре зарекомендували себе в даній сфері застосування, проте їх функціональні характеристики можуть бути якісно підвищені при формуванні композитних систем на основі оксид-гідроксидних сполук заліза та вуглецевих матеріалів, зокрема вуглецевих нанотрубок, що може забезпечити значне підвищення ємнісних характеристик. Перевагами гібридних систем є можливість одночасного накопичення заряду як за електростатичним механізмом, так і через перебіг швидких поверхневих фарадеївських процесів.

Можна констатувати, що використання системного наукового пошуку нових ефективних електродних композитних матеріалів, зокрема на основі оксидів та оксид-гідроксидів заліза. В цьому розрізі, тематика дисертаційної роботи Мохнацької Л.В., метою якої стало з'ясування загальних закономірностей впливу структури, морфології, електрофізичних та фотокаталітичних властивостей оксидів та оксид-гідроксидів заліза, а також їх композитів з вуглецевими нанотрубками, на перебіг окисно-відновних реакцій в електрохімічних системах з водним електролітом, поза

сумнівом, є актуальною. Додатково важливість та актуальність тематики роботи підтверджується її виконанням в рамках науково-дослідної держбюджетної тематики ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника", зокрема при виконанні проекту "Електродні матеріали для суперконденсаторів на основі нанокомпозитів вуглець/сульфіди чи оксиди металів"

2.Зміст роботи, ступень обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Здобувачем виконана комплексна та трудомістка експериментальна робота. Використання сучасних технологій синтезу матеріалів та експериментальних методів їх дослідження дозволило отримати науково цінні результати. Отримані експериментальні залежності добре описуються запропонованими теоретичними моделями, що є обґрунтованими.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел. Загальний обсяг роботи - 198 сторінок. Вона містить 151 рисунок, 13 таблиць і список використаних джерел із 251 найменування. Такі параметри роботи є оптимальними для повного і ґрунтовного представлення основних результатів.

Наукові положення добре обґрунтовані, а висновки і рекомендації щодо практичного використання є аргументованими.

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, надано дані щодо апробації результатів досліджень та особистого внеску автора.

Перший розділ дисертації є оглядом літератури за досліджуваною тематикою. Містить опис кристалічної структури оксид-гідроксиду заліза β -FeOОН. На основі великої кількості досліджень здійснених в цьому напрямку, виділяють два типи структур для фази β -FeOОН з моноклінною сингонією з групою симетрії $I2/m$ та в тетрагональній сингонії з просторовою групою симетрії $I4/m$. Описано умови фазової стійкості β -FeOОН та перехід в оксидну форму, зокрема за допомогою підвищення температури. Автором також описано зонну структуру як об'ємних зразків β -FeOОН, так і його поверхонь, зокрема. Проаналізовано та систематизовано дані щодо різних методів отримання β -FeOОН та композитів на його основі з вуглецевим матеріалом.

Особливу увагу приділено автором висвітленню теми магнітних властивостей оксид-гідроксиду заліза β -FeOОН, зокрема, застосування методом месбауерівської спектроскопії. Акцентовано увагу на питанні застосування оксид-гідроксидів заліза в якості основи електродної композиції для електрохімічних джерел живлення, в основному для гібридних суперконденсаторів.

У другому розділі дисертаційної роботи автором подано короткий опис експериментальних методів для дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих матеріалів в рамках поставлених задач дисертації. Для отримання комплексної та достовірної інформації щодо синтезованих матеріалів, автором використовувались такі сучасні методи: X-променева дифракція, скануюча електронна мікроскопія, метод низькотемпературної (77 К) адсорбції азоту,

месбауерівська спектроскопії та інші. Основну увагу автором зосереджено на фізичних основах кожного із методів дослідження.

У третьому розділі здобувач розпочинає виклад основного матеріалу дисертаційної роботи. Тут здійснюється аналіз умов нуклеації нанодисперсних оксид-гідроксиду β -FeOOH та оксиду Fe_3O_4 в залежності від рН середовища. Далі експериментально отримані ці матеріали методом осадження, з підтвердженням. Також в цьому розділі автором запропоновано та реалізовано синтез методом іонного обміну для отримання фериту літію $LiFe_3O_8$ зі структурою шпінелі з використанням в якості прекурсору β -FeOOH при різному часі взаємодії. Автор демонструє результати детального вивчення структурно-морфологічних, оптичних, магнітних, електричних властивостей отриманих матеріалів, які залежать від параметрів синтезу.

Для дослідження морфологічних властивостей матеріалів автор використовує метод низькотемпературної адсорбції азоту. Дані про питомі площі поверхні автор отримує з аналізу ізотерм адсорбції/десорбції азоту, з яких розраховується розподіл пор за розмірами у матеріалі. Значну увагу у цьому розділі автор приділила питанню вимірювання питомої провідності, синтезованих матеріалів. Цікавий висновок автор робить на основі даних імпедансної спектроскопії про те, що ультрадисперсні оксид Fe_3O_4 та оксид-гідроксид β -FeOOH заліза володіють перколяційним механізмом провідності, а їх частотозалежні дійсні частини питомих провідностей проявляють суперлінійну поведінку.

Цінну інформацію про фазовий склад та мікромагнітну структуру всіх досліджуваних матеріалів автор робить з аналізу отриманих нею спектрів Месбауера. Зроблено важливий висновок про те, що збільшення часу реакції іонного обміну при отриманні літійового фериту веде до поступового зменшення вмісту фракції дрібних частинок, що при кімнатній температурі здатні проявляти суперпарамагнітні властивості.

Встановлюються залежності впливу властивостей отриманих матеріалів β -FeOOH та Fe_3O_4 на результати їх тестування в якості основи електродного матеріалу електрохімічних джерел живлення.

Четвертий розділ дисертації є заключний, в якому міститься аналіз результатів дослідження впливу молярної концентрації залізовмісного прекурсору на структурно-морфологічні та електрофізичні і електрохімічні властивості β -FeOOH, що синтезувався методом осадження та представлення варіанту отримання аморфного β -FeOOH гідротермальним методом, з аналізом фазового складу при різних температурах відпалу. Також тут автор демонструє результати досліджень структури, морфології та фото каталітичних чи фізико-хімічних властивостей композитів на основі β -FeOOH та вуглецевих нанотрубок чи діоксиду титану.

Структурні дослідження методом X-променевого аналізу, свідчить про існування кристалічної або аморфної фаз в залежності від молярної концентрації прекурсору. Важливою частиною розділу є месбауерівські спектри, за допомогою інтерпретації яких, автору вдалося додатково встановити детальну структурну інформацію всіх зразків β -FeOOH та їх композитів з вуглецевими нанотрубками та діоксидом титану. Також на основі даних про дослідження магнітної мікроструктури,

автор робить висновок про існування дефектного приповерхневого шару в частинках матеріалу $\beta\text{-FeOOH}$, отриманого при різній молярній концентрації прекурсорів та його композитів з вуглецевими нанотрубками. У цьому розділі додаткову інформацію про морфологію матеріалів автор отримує за допомогою знімків трансмісійної електронної мікроскопії.

Заслугує уваги запропонована в роботі модель деградації метиленового блакитного за участі композитів $\beta\text{-FeOOH}/\text{TiO}_2$ та ймовірні шляхи формування електронно-діркових пар (e^-h^+), що розділені гетеропереходом.

Загальні висновки за результатами дисертаційної роботи відображають одержані автором результати, розкривають її наукову та практичну цінність.

Наукова новизна дисертаційної роботи

Використовуючи теорію часткового заряду здійснено аналіз отримання фаз $\beta\text{-FeOOH}$ та Fe_3O_4 з експериментальною перевіркою методики їх отримання методом осадження з питомою площею поверхні $>100 \text{ м}^2/\text{г}$ з частинками в суперпарамагнітному стані.

Вперше виявлено та проаналізовано суперлінійну поведінку частотних залежностей електропровідності $\beta\text{-FeOOH}$ та Fe_3O_4 в температурному діапазоні $20\text{-}150^\circ\text{C}$.

Вперше досліджено можливість застосування композитів на основі $\beta\text{-FeOOH}$ різної морфології та багатошарових вуглецевих нанотрубок як електродного матеріалу для суперконденсаторів з водним електролітом.

Дисертанткою запропоновано та експериментально реалізовано отримання нанодисперсної літій-залізної шпінелі методом іонного обміну з використанням $\beta\text{-FeOOH}$ як вихідного прекурсорів, перевагою якого є можливість забезпечення перебігу реакції при температурах $80\text{-}90^\circ\text{C}$.

Здійснено дослідження впливу молярної концентрації залізовмісного прекурсорів на структурно-морфологічні, електрофізичні та електрохімічні властивості $\beta\text{-FeOOH}$, отриманого методом осадження.

Досліджено фотокаталітичні властивості нанокомпозитів $\beta\text{-FeOOH}/\text{TiO}_2$ та запропоновано механізм деградації метиленового блакитного при дії ультрафіолетового випромінювання з фотокаталізатором на основі композитів $\beta\text{-FeOOH}/\text{TiO}_2$.

Реалізовано гідротермальний синтез $\beta\text{-FeOOH}$ / вуглецеві нанотрубки, та показано, що такий варіант отримання композитного матеріалу має переваги над механічною гомогенізацією з точки зору підвищення ємнісних характеристик електродних систем для суперконденсаторів з водним електролітом.

3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Достовірність експериментальних результатів визначається сучасними методами експериментальних досліджень – X-променева дифрактометрія, месбауерівська спектроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія та інші. Фізичні моделі, використані при розрахунках достатньо фізично обґрунтовані і використовували добре апробовані математичні методи.

4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.

Основні результати дисертаційної роботи та сформульовані в ній висновки висвітлені у 11 наукових працях 7 статей у фахових наукових виданнях, 3 з яких належать до наукометричної бази даних Scopus та 4 тези доповідей конференцій. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

5. Рекомендації по використанню результатів дисертації

Запропоновані в роботі матеріали можуть використовуватись в пристроях накопичення електричної енергії та в якості фотокаталізаторів для фотокаталітичних технологій очищення стічних вод.

6. Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату

1. В другому розділі дисертанткою зроблено короткий огляд використаних методик дослідження та аналізу вимірних параметрів, однак недостатньо приділена увага процесу вимірювання та розрахунку похибок, зокрема похибок оцінки розмірів областей когерентного розсіювання за рентгенодифрактометричними даними.
2. У розділі III відсутнє чітке розмежування між літературними даними та оригінальними результатами, зокрема немає підсумку аналізу літературних джерел та постановки задачі досліджень.
3. В роботі не наведено аргументів, що мотивували вибір такого вуглецевого матеріалу як вуглецеві нанотрубки для створення композитів з оксидами та оксид-гідроксидами заліза? Чи досліджувалися також інші вуглецеві матеріали також не вказано.
4. Чи доцільне використання вуглецевих нанотрубок в побудові відповідних композитних матеріалів в світлі запропонованого їх практичного застосування для електрохімічних джерел живлення, для яких однією із важливих характеристик є вартість 1 Ф.
5. Яке наближення сферично-симетричної моделі при розрахунку співвідношення радіусу та товщини дефектного шару, у системі ядро/оболонка матеріалів β -FeOОН, отриманих при різній молярній концентрації прекурсору, та їх композитів з вуглецевими нанотрубками та діоксидом титану? Чи доцільне її використання?
6. Наскільки однозначним є твердження говорити про близькість розміру ОКР та розміру частинок літєвого фериту, отриманого методом іонного обміну?
7. В дисертаційній роботі наводяться результати розрахунку розмірів, отримані на основі математичної обробки експериментальних даних рентгенівських дифрактометричних досліджень. Які межі похибки вказаних розрахунків та чи наявні незалежні дані, що підтверджують представлені результати?
8. В дисертації зустрічаються слова, терміни чи скорочення, прямо запозичені з російської чи англійської мов, що дещо ускладнює сприйняття матеріалу.
9. Зустрічаються огріхи і в оформленні роботи: опечатки, дрібні помилки та рисунки які містять написи англійською чи російською мовами. В оформленні літературних

посилань зустрічається деяка невідповідності до правил бібліографічних скорочень.

Перелічені зауваження не впливають на загальний високий науковий рівень і практичну цінність дисертаційної роботи.

Висновок

Оцінюючи дисертаційну роботу Мохнацької Лілії Василівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид-гідроксидів заліза», в цілому, слід підкреслити, що вона є широкоплановою, завершеною, ґрунтовною експериментальною науковою працею, в якій з необхідною повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу літературних джерел та опису методів і процедур виконання експерименту, до адекватного аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних характеристик досліджуваних явищ та побудови несуперечливих моделей перебігу фізико-хімічних процесів. Текст автореферату узгоджений з текстом дисертації, чітко відображаючи її основні наукові результати та положення.

Дисертаційна робота Мохнацької Лілії Василівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид-гідроксидів заліза» повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт. На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Мохнацької Лілії Василівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид-гідроксидів заліза» відповідає вимогам п. 14-15 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від № 567 від 24 липня 2013 року (зі змінами згідно з ПКМУ № 656 від 19 серпня 2015 року), а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Головний науковий співробітник
кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства
Національного університету
«Львівська політехніка»
доктор технічних наук

Іващишин Ф. О.

Підпис Іващишина Ф. О. підтверджую
Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»



Брилинський Р. Б.

