

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Мохнацької Лілії Василівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид – гідрохлоридів заліза»** подану до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18-фізика і хімія поверхні

На даний час особлива увага дослідників зосереджена на пошуку нових і модифікації існуючих електродних матеріалів, які могли б забезпечити високі ємнісні та енергетичні характеристики електрохімічних пристроїв накопичення енергії. Необхідний цілеспрямований пошук нових електродних матеріалів з передбачуваним набором функціональних характеристик, що визначаються вдалим поєднанням структурно-морфологічних та електрофізичних властивостей матеріалу. Важливою умовою можливості практичного застосування електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів залишається зниження технологічної вартості при одночасному застосуванні екологічно безпечних матеріалів, що робить пріоритетним використання водних електролітів. А тому, першочерговим на сьогодні напрямком наукового пошуку ефективних електродних матеріалів є використання ультрадисперсних оксид-гідроксидів та оксидів перехідних металів, зокрема в складі композитів з вуглецевими наноматеріалами різного типу, в тому числі з вуглецевими нанотрубками. З іншого боку, такі матеріали мають значні перспективи і в інших галузях, зокрема, як компоненти композитних фотокаталітичних систем.

На даний час в літературі практично відсутні цілісні дослідження можливостей застосування оксид-гідроксидів та оксидів заліза, а також їх композитів з вуглецевими наноматеріалами, в якості основи електродів гібридних електрохімічних конденсаторів з використанням саме водних електролітів.

А тому, актуальним стає застосування комплексного підходу, що дозволяє виявити загальні закономірності впливу параметрів синтезу, структурних особливостей, морфології та стану поверхні, електрофізичних та електрохімічних властивостей композитних систем на основі ультрадисперсних оксид-гідроксидів та оксидів заліза і вуглецевих наноматеріалів на ефективність їх застосування в якості основи електродної композиції для електрохімічних суперконденсаторів, що і стало головною метою виконання даної дисертаційної роботи.

Дисертаційне дослідження є складовою частиною системних наукових робіт лабораторій кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», згідно зі бюджетними темами і проектами.

Для розв'язання поставлених задач в роботі використано ряд взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих методів досліджень: X-структурний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, вольтамперометрія, імпедансна спектроскопія, месбауерівська спектроскопія та методи математичної обробки експериментальних результатів.

В роботі одержано ряд нових і оригінальних результатів, зокрема:

1. Обґрунтовано на основі теорії часткового заряду та експериментально перевірено методику отримання нанодисперсних β -FeOOH та Fe_3O_4 з питомою площею поверхні >100 m^2/g з частинками в суперпарамагнітному стані.
2. Вперше виявлено та проаналізовано суперлінійну поведінку частотних залежностей електропровідності β -FeOOH та Fe_3O_4 в температурному діапазоні 20-150°C.
3. Вперше досліджено можливість застосування композитів на основі β -FeOOH різної морфології та багат шарових вуглецевих нанотрубок як електродного матеріалу для суперконденсаторів з водним електролітом.
4. Запропоновано та експериментально реалізовано отримання нанодисперсної літій-залізної шпінелі методом іонного обміну з використанням β -FeOOH як вихідного прекурсора, перевагою якого є можливість забезпечення перебігу реакції при температурах 80-90 °C.
5. Здійснено дослідження впливу молярної концентрації залізовмісного прекурсору на структурно-морфологічні, електрофізичні та електрохімічні властивості β -FeOOH, отриманого методом осадження.
6. Досліджено фотокаталітичні властивості нанокompозитів β -FeOOH / TiO_2 та запропоновано механізм деградації метиленового блакитного при дії ультрафіолетового випромінювання з фотокаталізатором на основі композитів β -FeOOH / TiO_2 .
7. Реалізовано гідротермальний синтез β -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.

Отримані автором нові наукові результати мають вагомe практичне значення при отриманні технологічно низьковартісних та екологічних електродних матеріалів на основі оксид-гідроксидів та оксидів заліза для пристроїв накопичення електричної енергії (гібридних електролітичних конденсаторів з водним електролітом).

Достовірність одержаних у роботі результатів визначається використанням комплексу сучасних експериментальних методик, порівнянням одержаних даних з опублікованими для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів, широкою апробацією та обговоренням результатів на наукових форумах різних рівнів.

Значимість особистого внеску дисертанта полягає у плануванні методів дослідження та виборі способів для вирішення поставлених завдань, отриманні та модифікації вихідних матеріалів, проведенні імпедансних досліджень та інтерпретації отриманих результатів, дослідженні експлуатаційних характеристик електрохімічних систем, сформованих на основі оксидів та оксид-гідроксидів заліза, участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні та оформленні публікацій.

Основні результати дисертаційної роботи вчасно опубліковані та викладені у 11 наукових працях, з них 7 статей опубліковано у фахових наукових журналах, 3 з яких – у наукових фахових виданнях, які включені до міжнародної наукометричної бази даних Scopus, 4 тези доповідей на наукових конференціях.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих наукових праць та дає повну уяву про зміст дисертації. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням у рамках поставленого завдання.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних джерел, який містить 251 найменування. Робота викладена на 198 сторінках друкованого тексту, ілюстрована 151 рисунком і 13 таблицями.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми досліджень, сформульовано мету й основні завдання, наведено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, розкрито зв'язок з науковими програмами, визначено об'єкт і предмет дослідження, наведено дані про публікації та особистий внесок дисертанта, відомості про апробацію результатів дисертаційної роботи, наводяться кількісні дані про структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** здійснено критичний огляд літератури за досліджуваною проблематикою дисертації. Розглянуто кристалічну та електронну структуру оксид-гідроксиду заліза β -FeOОН, умови його фазової стійкості та трансформацій в оксидну форму. Наведено аналіз та систематизовано дані щодо методів отримання β -FeOОН, а також композитів на його основі з вуглецевими наноматеріалами та узагальнено літературні дані щодо впливу методів та параметрів синтезу на структурні, морфологічні та електричні властивості матеріалів. Проаналізовано вплив розмірних ефектів на мікромагнітні властивості оксид-гідроксидів заліза у ультрадисперсному стані. Обґрунтовано та проаналізовано можливості використання оксид-гідроксидів заліза як електродного матеріалу для електрохімічних джерел живлення, в першу чергу гібридних суперконденсаторів.

Другий розділ містить стислий опис експериментальних методик, використаних при експериментальних дослідженнях фізико-хімічних властивостей матеріалів, в рамках предмету дисертації.

Третій розділ присвячений аналізу умов нуклеації нанодисперсних β -FeOOH та Fe_3O_4 , а також синтезу цих систем методом осадження та отриманню фериту літію зі структурою шпінелі методом іонного обміну з використанням β -FeOOH як вихідного матеріалу. Наведені результати вивчення структурних, морфологічних, оптичних, магнітних та електрохімічних властивостей синтезованих матеріалів в залежності від умов отримання.

У **четвертому розділі** дисертації наведено аналіз результатів дослідження впливу молярної концентрації прекурсорів на структурно-морфологічні та електрофізичні й електрохімічні властивості β -FeOOH, отриманого методом осадження та аморфного β -FeOOH, отриманого гідротермальним методом, причому досліджувалися і композити на основі цих матеріалів та вуглецевих нанотрубок чи діоксиду титану.

При загальному позитивному враженні від дисертаційної роботи у ній зустрічаються окремі недоліки, а саме:

- 1) В дисертаційному дослідженні не до кінця обґрунтований вибір деяких експериментальних умов, зокрема, при вивченні електрофізичних властивостей β -FeOOH та Fe_3O_4 методом імпедансної спектроскопії дані отримувались в інтервалі температур 20-150 °С.
- 2) Незважаючи на відносно вище значення величини питомої площі поверхні матеріалу β -FeOOH порівняно з Fe_3O_4 , отриманих методом осадження, при дослідженні електрохімічних властивостей цих матеріалів, спостерігається відносно більший вклад ємності ПЕШ в загальну ємність – 44 та 18 (%), відповідно. Чи аналізувалися причини такого спостережуваного експериментального факту?
- 3) При дослідження морфології матеріалів β -FeOOH, отриманих при різній молярній концентрації залізовмісного прекурсорів методом адсорбційної порометрії, спостерігаються відмінності у морфології цих зразків, про що свідчить, зокрема, різна форма ізотерм адсорбції / десорбції. Водночас, для композитів на основі матеріалів β -FeOOH та вуглецевих нанотрубок, ізотерми адсорбції / десорбції азоту відносяться до одного типу. З чим це може бути пов'язано?
- 4) Чим зумовлена значна седиментаційна стійкість частинок композиту β -FeOOH/TiO₂ і які можливі варіанти вирішення цього питання? Чи намагались ви вирішити цю проблему?
- 5) Для електрохімічних систем, потенціальне вікно у якого ширше, можливо, доцільно було використання апротонного електроліту, що забезпечило б більшу ємність системи ?

Вказані вище зауваження не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, ніяким чином не зменшують наукову і

практичну цінності роботи, достовірність отриманих у ній результатів та обґрунтованість основних висновків.

Таким чином, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності вважаю, що дисертаційна робота Мохнацької Лілії Василівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсних оксидів та оксид-гідрохлоридів заліза» повністю відповідає вимогам МОН України щодо дисертаційних робіт поданих на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01. 04. 18-фізика і хімія поверхні (п.п. 14-15 «Порядку присудження наукових ступенів» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24. 07. 2013 р. (зі змінами згідно з ПКМУ №656 від 19. 08. 2015р.)), а авторка Мохнацька Лілія Василівна заслуговує присудження її наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01. 04. 18-фізика і хімія поверхні .

Офіційний опонент :

завідувач відділу фізико-математичного

моделювання низьковимірних систем


Інституту прикладних проблем механіки і

математики ім. Я. С. Підстригача НАН України (м. Львів),

доктор фізико-математичних наук, професор



Д. І. Попов


 Підписано *Поповим Д.І.*
 Дата *05 04 21*

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефанишина
 Р.х. НДОР № *0304-30/39*
09 04 21