

ВІДГУК

на дисертацію Хань Вейя «Формування вуглецевих та оксидних наноструктур для відновлювальної енергетики: моделювання та експериментальні дослідження», подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Як відомо, до відновлюваних джерел енергії відносять періодичні або сталі потоки енергії, пов'язані з випромінюванням Сонця, рухом повітряних мас (вітру), води, геотермальними явищами тощо, що розповсюджуються природним шляхом і обмежені лише стабільністю планети Земля як космопланетарного елемента. Загальновизнано, що розвиток відновлюваної енергетики має для людства величезне значення з огляду на обмеженість запасів енергетичних корисних копалин, які раніше чи пізніше будуть вичерпані в планетарному масштабі. Тому для виживання людства було сформульовано концепцію сталого розвитку, яка, в ідеалі, передбачає збалансованість виробництва й споживання таким чином, щоб позбутися залежності від ресурсів, які є доступними лише тимчасово. Так, на період з 2018 до 2040 року заплановано до 40 % обсягу світової електроенергії виробляти із відновлюваних джерел, зокрема, в Україні до 2030 року збільшити відповідний відсоток із 4 % до 25 %.

Однак, генерування енергії від відновлювальних джерел є залежним від географічних та погодних умов, часу доби тощо, тому актуальними залишаються розробки нових і удосконалення відомих екологічно безпечних методів її ефективного виробництва, акумуляції, збереження, транспортування та використання. До перспективних шляхів вирішення цих завдань належать акумулювання електричної енергії в батареях або суперконденсаторах та виробництво водню. За таких підходів однією з ключових проблем є створення електродів з оптимальними експлуатаційними характеристиками.

На цей час вуглецеві та оксидні матеріали займають провідне місце у технологіях виготовлення електродів для енергозбереження та енергоперетворення. Особлива увага дослідників приділяється карбонвмісним та оксидним наноструктурам, таким, як наночастинки, нанопластики (графені), нанотрубки, нанострижні, нанокомпозити, багатошарові наноплівки тощо. Принципи їх отримання можуть бути використані також для розробки нових типів сенсорів, оптичних і люмінесцентних матеріалів, електродів для фото- та електрохімічного розщеплення води, електрокаталізу та ін. Таким чином, з огляду на наведені дані тема дисертаційної роботи є актуальною як з наукової, так і прикладної точок зору.

Основною метою дисертаційної роботи є одержання карбонвмісних та оксидних наноструктур і нанокомпозитів та їх застосування для суперконденсаторів (СК), електрокаталізаторів, фотокаталізаторів, люмінофорів та інших приладів відновлюваної енергетики та енергозбереження; з'ясування впливу умов отримання на морфологію наноструктур; встановлення зв'язків між складом, морфологією та електрохімічними (електро- чи фотокаталітичними), напівпровідниковими і оптичними властивостями отриманих структур і композитів для подальшого вдосконалення пристроїв «зеленої» енергетики. Її актуальність та

своєчасність підтверджується також тим, що роботу виконано у рамках наукових грантів: Національний фонд фундаментальних досліджень Китаю (NSFC) (Гранти № 10604020, 11174111, 11274138, 11304118, 11374127, 21277093, 21571080, 51202115, 51672143, 61204015, 61504136, 61625404, 81201738); Національна базова дослідницька програма Китаю (973 Program) (Гранти № 2011CB013004, 2014CB643506, 2014CB921302); Національна китайська програма високотехнологічних досліджень та розробок (863) (Гранти № 2007AA03Z314, 2010AA064806); Ключова наукова програма міждисциплінарних наук, CAS (Грант QYZDY-SSW-JWC004); Національна програма фундаментальних досліджень Китаю (Грант 2011CB808200); Національна програма фундаментальних досліджень провінції Цзілінь (Грант 20170101193JC); Ключові проекти плану розвитку науки і техніки провінції Цзілінь (Грант 20116007); Ключові проекти плану розвитку науки і техніки міста Чанчунь (Грант 13KG13); Спеціальна програма міжнародних проектів науково-технічного співробітництва Китаю (Грат 2014DFR61140); Пекінський фонд природничих наук (Грант No. 4162062); Програма для вчених Chang Jiang та інноваційної дослідницької групи в університеті (Грант IRT13018); Інноваційний фонд Цзиліньського університету (Грант 2015064).

Структуру дисертації складають: вступ, 7 розділів, висновки, перелік використаних джерел і додаток, у якому наведено список робіт дисертанта. Обсяг дисертації становить 297 сторінок, що містять 15 таблиць, 147 рисунків, 487 літературних джерел.

У вступі висвітлено актуальність теми досліджень; зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами; мету і задачі та об'єкт, предмет і методи дослідження; наукову новизну та практичне значення одержаних результатів; особистий внесок здобувача; дані щодо апробації результатів дисертації, публікацій та структури і обсягу роботи.

У першому розділі проведено огляд наукової літератури за темою дисертації. Стисло розглянуто основні задачі та проблеми, які є актуальними для відновлювальної енергетики. Основну увагу приділено ролі, стратегіям, підходам та методам отримання сучасних наноматеріалів, що використовуються в енергонакопичувальних та енергозберігаючих технологіях. Проаналізовано перспективи використання вуглецевих, оксидних та композитних наноструктур для створення наступного покоління СК, акумулювальних батарей, сенсорів, каталізаторів, люмінесцентних матеріалів.

У другому розділі наведено дані щодо вихідних речовин, приладів, обладнання та програмного забезпечення експериментальної роботи, описано загальні підходи до отримання наноструктур, вказано фізико-хімічні, електрохімічні, аналітичні та розрахункові методи досліджень, приладну базу та програмне забезпечення, які були використанні при виконанні роботи.

Третій розділ присвячено одержанню та електрохімічним властивостям карбонвмісних наноматеріалів для СК та сенсорів. Розглядаються методи і підходи до покращення характеристик СК на основі відомих карбонвмісних промислових матеріалів (активоване вугілля) та створення нових наноматеріалів для енергозберігаючих технологій та сенсорів, наведено результати оптимізації параметрів вуглецевих електродів для СК.

Зокрема, розглядаються можливості поліпшення електрохімічних властивостей СК з електродами, виготовленими на основі промислового матеріалу – активованого вугілля (було досліджено залежність внутрішнього опору при збільшенні товщини електродів у типовому нанопористому вуглецевому СК) та створення пористого активованого вугілля для СК з ниткоподібних грибів *Aspergillus aculeatus*. Природний матеріал піролізували у інертній атмосфері або у атмосфері аміаку в присутності іонів нікелю та гідроксиду калію. Наведено результати отримання та дослідження карбонвмісних наноструктур і композитів на основі поліанілінів (PANI), шляхом окиснення і полімеризації органічних сполук, та вдосконалення методів отримання нановолокон PANI, у тому числі в композиціях з іншими типами карбонвмісних наноструктур, з метою збільшення площі поверхні та підвищення електропровідності таких матеріалів для використання у СК. Досліджено мікросуперконденсатори для газових сенсорів на основі композиту вуглецевих нанотрубок і поліанілінів у комбінації з поліпіролами, які базувалися на гнучкій підкладці і можуть функціонувати у поєднанні з переносними електронними пристроями (мобільні телефони, ноутбуки, спеціальне портативне обладнання медичного призначення та ін.), що може розширювати їх функціональні можливості.

У четвертому розділі роботи наведено результати розробок суперконденсаторів та енергетичних пристроїв на основі MXene-нів – 2D графеноподібних карбідів (та/або нітридів) перехідних металів загального складу $M_{n+1}X_n$. Використання запропонованої дисертантом MEPD технології виготовлення електродів для СК на основі 2D наноформ підвищило електричну провідність електродів і покращило доступність електроліту до електрохімічно-активного матеріалу. Отримані плівки MXene-нів демонстрували високу стійкість до механічних деформацій, що дозволило створити на їх основі гнучкі твердотільні СК, які зберігають свої властивості при механічних вигинах, що може практично бути використано в портативній електроніці. Вдале поєднання гнучких суперконденсаторів та сонячних елементів дозволило розробити ефективні та стабільні пристрої живлення (20000 циклів зарядка-розрядка) автономних електронних систем.

У п'ятому розділі наведено результати розробок оксидних наноструктур та композитів для гібридних СК. Розроблено нові нанокompозити типу CoO/Co_3O_4 з високими площею поверхні і пористістю та встановлено особливості їх формування в залежності від умов одержання. Для отриманих композитів характерна висока питома ємність (на рівні $451 \text{ Ф} \cdot \text{гр}^{-1}$, щільність струму $1 \text{ А} \cdot \text{гр}^{-1}$) у поєднанні з високою стабільністю процесів зарядка-розрядка, а їх працездатність підтверджена зібраними модельними пристроями АСК. Поєднання простоти одержання та відносно невисокої вартості CoO/Co_3O_4 нанокompозиту, вказує на перспективи практичного використання цього матеріалу в АСК.

У шостому розділі описано особливості отримання та результати досліджень наноструктур на основі фосфідів кобальту та нікелю для електрокаталітичного розкладу води. Для одержання наноструктурованих фосфідів нікелю-кобальту застосовано гідротермальних синтез. Викладено основні результати досліджень вдосконалення фотокаталізаторів розкладу води на основі 3D гетероструктур для

композицій $\text{BiVO}_4/\text{Fe}(\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x \text{ і } \text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{-LDH}$ (LDH – шаруваті подвійні гідроксиди), які сформовано за принципами інтерфейс-інженерії. Досліджено наноструктуровані каталізатори для нейтралізації нітрозних газів, сажі та оксиду карбону (II). Дослідження каталітичної активності мезопористих каталізаторів зі структурою шпінелі $\text{Ce}_x\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ для одночасного видалення NO_x газів та ТЧ проводили в умовах викиду продуктів горіння дизельного палива.

Сьомий розділ містить результати експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків наноматеріалів із оптичними, люмінесцентними та напівпровідниковими властивостями, які мають перспективи подальшого використання в енергоперетворювальних чи енергозберігаючих технологіях. Зокрема, наведено дані стосовно впливу наноструктурування на люмінесцентні властивості кристалічного $\text{NaY}(\text{MoO}_4)_2$, легованого йонами лантанодів, залежності енергії основного стану екситонів від розмірності сферичних наночастинок Y_2O_3 , результати досліджень, спрямованих на вдосконалення гетерогенних матеріалів для сонячної енергетики та вискоєфективних гібридних сонячних елементів на основі наноструктур халькогенідів кадмію.

У розділі «Висновки» дисертантом зазначено, що робота представлена в рамках нового напрямку фізики та хімії поверхні і присвяченого розробці наноструктурованих матеріалів з унікальними електрохімічними і оптичними властивостями, що є придатними для використання у відновлюваній енергетиці та викладено її основну суть у 10 висновках.

Таким чином, наведені данні свідчать про значний обсяг виконаних нових комплексних експериментальних досліджень і розрахунків на актуальну наукову і прикладну тематику. Новизну роботи складають, зокрема, такі основні результати:

- запропоновано теоретичну модель, яка описує нелінійну залежність між товщиною вуглецевого шару електроду СК та його внутрішнім опором, що дозволяє прогнозувати параметри СК високої питомої потужності від особливостей виготовлення електроду;
- показано перспективу використання мезопористих поліанілінів та композитів на їх основі для створення наноструктурованих електродних матеріалів із високою питомою ємністю, які можуть слугувати основою для гнучких мікроСК та газових сенсорів;
- показано, що поєднання різних типів вуглецевих наноструктур у гібридні композити дозволяє одержувати ефекти синергії між вуглецевими формами та надавати електродним матеріалам додаткові практично важливі властивості, такі як висока деформаційна стійкість при збереженні електрохімічної ємності;
- виявлено, що одновимірне наноструктурування є сприятливим фактором, що забезпечує підвищену каталітичну ефективність матеріалів у фотоелектрохімічних процесах на міжфазній поверхні;
- запропоновано нову стратегію створення фотоанодів із підвищеною ефективністю фоторозкладу води, яка передбачає формування послідовних тривимірних гетероструктур на основі BiVO_4 та електрокаталізаторів на основі змішаних оксидів/гідроксидів *d*-металів;
- проаналізовано вплив розмірності частинок оксидів різновалентних металів на каталітичну активність у реакціях знешкодження шкідливих газів-забрудників

(оксиди нітрогену, оксид вуглецю). Показано, що використання комбінацій наноформ оксидів суттєво підвищує каталітичну активність та сприяє їх стійкості до деградації;

- показано вплив розмірних ефектів на оптичні, люмінесцентні та напівпровідникові характеристики деяких перспективних для відновлювальної енергетики матеріалів та використання нанотехнологій.

У процесі ознайомлення з матеріалами роботи виникли певні зауваження.

1. У текстах дисертації та автореферату наявні друкарські та граматичні помилки, невдало перекладені на українську мову речення, терміни тощо (наприклад, ст. 18 у переліку умовних скорочень, ст. 47, ст. 52 дисертації, ст. 3 автореферату).
2. У дисертації та авторефераті часто вживаються написи як українською, так і англійською мовами (наприклад, Таблиця 3.2, ст. 70; підписи на осях графіків рис. 3.7, 3.8 та ін.).
3. При формулюванні новизни результатів крім переліку виконаних досліджень варто було б конкретніше висвітлити фізичну суть моделей, процесів, явищ. Нові результати роботи значно повніше відображені в загальних висновках дисертації.
4. В роботі наведено дані щодо значної кількості матеріалів, композитів, наноструктур різної хімічної та фізичної природи, приладів та пристроїв, що можуть бути перспективних для використання у відновлювальній енергетиці, а також технологій їх отримання. Однак, відсутні дані про патентування результатів дисертації, що могло би чіткіше окреслити новизну, практичну значимість та особистий внесок здобувача.
5. На мій погляд, у роботі було б доцільно і цікаво детальніше вивчити, наприклад, методом дослідження диференціальної ємності від величини постійної напруги, властивості подвійного електричного шару СК. Такі дослідження у випадку напівпровідникових структур, як відомо, дають уявлення про тип шару, напруженість електричного поля у ньому, ширину області просторового заряду.
6. В роботі створено та досліджено значну кількість експериментальних зразків СК, які заявляються перспективними для застосування в галузі відновлювальної енергетики. Було б цікаво і корисно навести зведені дані для порівняння параметрів та залежності напруги від ступеня зарядженості СК, можливості вигорання внутрішніх контактів при короткому замиканні СК, швидкості віддачі заряду, цінових характеристики тощо.
7. В деяких випадках, наприклад, на ст. 226-240, які присвячені безумовно актуальним гетероматеріалам на основі наноструктур халькогенідів кадмію для сонячних елементів, дослідження застосування квантових точок CdTe/CdS за принципом побудови ядро-оболонка, здійснено, на мій погляд, без попереднього чіткого фізичного обґрунтування. Як наслідок цього, питання їх перспектив в дисертаційній роботі на сьогодні залишається відкритим і потребує подальшого аналізу та вивчення.

Зазначимо, що зроблені зауваження відносяться до недоліків, які істотно не впливають на загальну позитивну оцінку роботи, частина з них є технічними і дискусійними, деякі мають характер побажань, в цілому вони не зменшують наукову і практичну значимість дисертації.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність забезпечується застосуванням широкого комплексу сучасних методів експериментальних досліджень та розрахунків, порівнянням та співставленням отриманих та літературних даних, апробацією результатів дисертації.

У цілому, дисертація є завершеним науковим дослідженням. Основні результати дисертації досить повно опубліковано в наукових фахових виданнях. Зміст дисертації ідентичний змісту автореферату й основних положень дисертації. Текст дисертації і автореферату написані, з мовної точки зору, зрозуміло, їх зміст знаходиться у відповідності.

Аналізуючи матеріали дисертації та автореферату, зважаючи на значний обсяг виконаних досліджень, актуальність і важливість теми дисертації, новизну наукових результатів, їх практичне значення, особистий внесок здобувача, кількість та якість публікацій, обґрунтованість результатів і висновків, апробацію роботи, вважаю, що дисертація «Формування вуглецевих та оксидних наноструктур для відновлювальної енергетики: моделювання та експериментальні дослідження» повністю відповідає вимогам п.п. 11, 12 та 13 до докторських дисертацій, передбаченим «Порядком присудження наукових ступенів і присвоєння звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567, а її автор, Хань Вей, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

завідувач відділу наноматеріалів

Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
доктор фізико-математичних наук професор

Підпис професора П.П. Горбика засвідчую.

Вчений секретар ІХП ім. О.О. Чуйка НАН України
к.х.н.



П.П. Горбик

А.М. Дацюк