

**Відгук**  
**офіційного опонента на дисертацію Ханя Вея**  
**«Формування вуглецевих та оксидних наноструктур для відновлюваної енергетики:**  
**моделювання та експериментальне дослідження»,**  
**подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі**  
**спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні**

**Актуальність теми дисертації**

Проблема енергетичної безпеки з кожним роком стає все гострішою як на національному, так і на глобальному рівнях. Збільшення забруднення навколишнього середовища, порушення теплового балансу атмосфери, виснаження запасів викопного палива – все це поступово приводить до глобальних змін клімату. Дефіцит енергії, обмеженість паливних ресурсів, а також нестабільна ситуація на світовому ринку енергоресурсів зі зростаючою гостротою вказують на неминучість підвищення енергоефективності світової економіки, що проявляється, в першу чергу, у вигляді низки ініціатив щодо енергозбереження і збільшення частки відновлюваних джерел у глобальному виробництві енергії. Як результат, проблеми, що стосуються перетворення, зберігання та транспортування електричної енергії виходять на передній план високотехнологічних галузей науки, зокрема, фізики, хімії, матеріалознавства. Серед різних шляхів вирішення вказаних проблем особливо важливим є використання наноструктурування як одного із ефективних інструментів підвищення експлуатаційних характеристик матеріалів і функціональних елементів для енергоперетворюючих пристроїв.

Таким чином, дисертаційна робота Ханя Вея, яка спрямована на розробку та моделювання поведінки наноструктурованих вуглецевих, оксидних і композитних матеріалів для їх практичного використання у енергозберігаючих, енергогенеруючих чи енергоперетворюючих пристроях, а також для створення сучасних екологічно безпечних технологій для енергетичної сфери, є важливою і актуальною.

Про актуальність виконаних досліджень свідчить також значний перелік наукових грантів, у рамках яких проводились дослідження, зокрема: понад 10 грантів Національного фонду фундаментальних досліджень Китаю, декілька грантів Національної китайської програми високотехнологічних досліджень та розробок, та низка інших.

**Загальна характеристика роботи**

За своїм змістом дисертаційна робота Ханя Вея є комплексом експериментальних досліджень, які супроводжуються теоретичними розрахунками.

У *першому розділі*, що є літературним оглядом, здійснено глибокий та критичний аналіз наявних результатів за темою дисертаційної роботи. На основі такого аналізу і були сформульовані напрями подальших досліджень.

У *другому розділі* описано методи, методики та приладова база для виготовлення і дослідження зразків. Значна увага приділяється опису фізико-хімічних, електрохімічних, аналітичних та розрахункових методів досліджень, що використовувалися в роботі.

*Третій розділ* присвячено вуглецевим матеріалам, що використовуються для створення суперконденсаторів та сенсорів. При цьому розглядаються як методи і підходи до покращення характеристик суперконденсаторів на основі відомих карбонвмісних

промислових матеріалів, так і шляхи створення нових наноматеріалів для енергозберігаючих технологій та сенсорів.

У *четвертому розділі* розглянуто проблеми, пов'язані зі створенням суперконденсаторів та енергетичних пристроїв на основі MXene-ів. Зазначено, що висока електропровідність MXene-ів у поєднанні з гідрофільними поверхневими групами може забезпечити високу ємність та стабільність циклу для суперконденсаторів. Крім того, швидка інтеркаляція-деінтеркаляція іонів між шарами MXene-ів може бути вигідно використана для покращення питомої густини енергії та питомої потужності у суперконденсаторах. Всі ці фактори є надзвичайно привабливими для розгляду MXene-ів як складового компоненту електродів для суперконденсаторів.

У *п'ятому розділі* розглянуто оксидні наноструктури та композити для гібридних суперконденсаторів. Запропоновано два інноваційних підходи для покращення технічних характеристик: (1) безпосереднє отримання наноструктур оксидів *d*-металів на поверхні колектора струму та (2) створення композитів нанорозмірних частинок оксидів з високопровідними матеріалами. Показано високу результативність обох підходів.

Проблеми, пов'язані з розробкою наноструктурованих каталізаторів для енергетики, автор досліджує в *шостому розділі*. Серед іншого, важливим є те, що досліджено особливості вирощування наноструктурованих карбонат-гідроксидів кобальту та нікелю на струмопровідних підложках для синтезу високоефективних електрокаталізаторів розкладу води, а також розроблено нову стратегію створення фотоанодів з високою ефективністю розкладу води.

У *сьомому розділі* розглянуто експериментальні результати та теоретичні розрахунки для низки наноматеріалів з практично корисними люмінесцентними, оптичними та напівпровідниковими властивостями, які можуть використовуватись для енергозберігаючих технологій чи при енергоперетворенні. Серед іншого, запропоновано нові шляхи вдосконалення високоефективних гібридних сонячних елементів.

На основі результатів, наведених у розділах 3 – 7, можна сформулювати положення, які визначають наукову новизну дисертації. Доцільно розглянути найважливіші з них:

### **Наукова новизна**

1. Запропоновано нову стратегію створення композитних електродних матеріалів шляхом одержання наноструктурованих поліанілінів на поверхні відновленого оксиду графену чи вуглецевих нанотрубок. Цей підхід дозволив поєднати високу провідність нановуглецевого матеріалу та значну питому ємність поліанілінів. Поєднання високої механічної стійкості зі значною електрохімічною ємністю одержаних гібридних електродів дозволило створити на їх основі гнучкі твердотільні суперконденсатори, які продемонстрували працездатність та стабільність при різних типах деформації. Такі компоненти в подальшому можуть бути використані в електронних пристроях, що закріплені на одязі чи шкірі.

2. Запропоновано оригінальні композити  $Ti_3C_2T_x$  MXene-ів та відновленого оксиду графену, і розроблено підходи до одержання цих композитів у вигляді тонких плівок. Показано, що поєднання таких 2D наноструктур у певних пропорціях дозволяє покращити низку електрохімічних характеристик плівок для їх використання у якості електродів суперконденсаторів. Виявлено існування синергії у композиті між відновленим оксидом

графену та  $Ti_3C_2T_x$ , яка, зокрема, реалізується завдяки наступному: відновлений оксид графену відіграє роль провідної мережі, що поєднує прошарки  $Ti_3C_2T_x$ , покращуючи загальну електропровідність електрода, а відсутність додаткових в'язучих компонентів у розробленій гібридній системі збільшує доступність іонів до електрохімічно-активних центрів та зменшує загальний опір.

3. Показано, що для одержання електродів на основі поліанілінів у композиціях з вуглецем для суперконденсаторів вдалим підходом є застосування принципів шаблонного вирощування наноструктур. Зокрема, використання  $MnO_2$  нанотрубок як первинних шаблонів дозволяє синтезувати структуровані композиції поліанілінів з вуглецем із покращеними електрохімічними властивостями, в першу чергу підвищити гнучкість, площу поверхні та стійкість електродного наноматеріалу у процесі зарядка-розрядка. Це окреслює нові шляхи створення ефективних та стійких матеріалів для сучасних суперконденсаторів на основі поліанілінів.

4. З використанням надшвидкої спектроскопії детально вивчено механізм поділу і перенесення заряду у гібридних сонячних елементах типу полімер/ $CdTe$  для водних розчинів. Показано, що комбінування нанокристалів  $CdTe$  з певного класу полімерами дозволяє створити систему з надзвичайно ефективною транспортною мережею носіїв заряду і обумовлює перспективи таких розробок у пристроях сонячної енергетики.

### **Достовірність результатів та ступінь обґрунтованості наукових положень**

Достовірність результатів, одержаних у дисертаційній роботі та ступінь обґрунтування наукових положень забезпечується, у першу чергу, використанням сучасних методів експериментальних досліджень із залученням високоточного обладнання, автоматизованих комплексів та комп'ютерних програм під час вимірювань та обробки результатів. Також достовірність отриманих результатів обґрунтовується наступним:

1. Адекватно підібраними умовами виготовлення та характеристикації зразків, що досліджувалися в роботі.
2. Узгодженням експериментальних результатів та розрахункових моделей з сучасними уявленнями про поведінку і властивості наноструктурованих систем.
3. Комплексним підходом до аналізу властивостей розроблених автором наноструктурованих вуглецевих, оксидних і композитних матеріалів.
4. Достатнім рівнем апробації та високим статусом наукових видань, у яких висвітлено результати роботи.

### **Практичне значення результатів роботи і рекомендації щодо їх використання**

Результати, отримані в дисертаційній роботі, можуть бути використані у подальших фундаментальних і прикладних дослідженнях та розробках функціональних елементів для систем перетворення, зберігання та транспортування електричної енергії. Розроблені оригінальні підходи та стратегії для отримання наноструктур карбонвмісних композитів, оксидів та їх комбінацій можуть бути успішно використані для підвищення технічних характеристик промислових суперконденсаторів із високою питомою потужністю, створення гнучких мікросуперконденсаторів, газових сенсорів, електро- та фотокаталізаторів, каталізаторів хімічних перетворень, люмінофорів, напівпровідників та

ін. Нові композиції та методи одержання наноформ оксидних каталізаторів дозволять проводити значно ефективнішу нейтралізацію токсичних промислових газів, порівняно з існуючими аналогами. Виконані в рамках дисертаційної роботи теоретичні розрахунки і створені моделі є базисом для розробки практичних рекомендацій для технологічних процесів виготовлення електродних матеріалів суперконденсаторів, наноструктурованих поверхонь каталізаторів, ефективних транспортних мереж носіїв заряду у енергоперетворювальних пристроях.

Одержані в роботі наукові і практичні результати можуть бути використані в Інституті металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Національному технічному університеті «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут», Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харківському Національному університеті ім. В.Н. Каразіна, Інституті магнетизму НАН України та МОН України, та в інших закладах, де здійснюється дослідження та використання у прикладних розробках функціональних елементів для систем енергоперетворення.

### **Зауваження до роботи**

Робота, на мою думку, має деякі недоліки.

1. У третьому розділі дисертаційної роботи запропоновано теоретичну модель, яка описує нелінійну залежність між товщиною вуглецевого шару електроду суперконденсатора та його внутрішнім опором. Автор стверджує, що запропонована модель може бути використана для прогнозування параметрів суперконденсаторів високої питомої потужності у залежності від особливостей виготовлення електроду. Однак, основні положення моделі ґрунтуються на декількох припущеннях (детальний опис припущень див. на сторінках 62 – 64 дисертації). На мою думку, автор мав надати кількісну характеристику умов, за яких використання вказаної моделі є коректним, а за яких – ні.
2. У роботі розглянуто проблеми, пов'язані зі створенням суперконденсаторів та енергетичних пристроїв на основі різних типів MXene-ів та композитів на їх основі. Однак, відомо, що для більшості MXene-ів характерні низька хімічна стійкість і недостатня стабільність характеристик в часі (див., наприклад, T. Zhao *et al.* *Nanoscale* **8**, 233 (2016)). Автору слід було б детально обговорити ці проблеми, оскільки вони є особливо важливими для розробки практичних застосувань.
3. На рис. 3.14(с) дисертаційної роботи наведена залежність питомої ємності від кількості циклів зарядка – розрядка для симетричних суперконденсаторів, що містять композити на основі поліанілінів. Поведінка зразка SS-2 суттєво відрізняється від поведінки зразків SS-1 і SS-3. Автору слід було б прокоментувати зазначені особливості.
4. На рис. 7.3(а) дисертаційної роботи показано залежності інтегральних інтенсивностей емісійних спектрів від концентрації іонів  $\text{Eu}^{3+}$  для наноструктурованих та еталонних зразків  $\text{NaY}_{1-x}(\text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{Eu}^{3+}$ . Положення максимумів на кривих не співпадають. Автор пов'язує причину зсуву максимумів з розмірними ефектами. На мою думку, автору слід було б виконати детальніший аналіз природи вказаного явища.
5. Тексти дисертації та автореферату містять значну кількість граматичних та стилістичних помилок. Також часто зустрічаються невдалі переклади англomовних

термінів на українську мову (наприклад, замість терміну «питома ємність» вживається термін «специфічна ємність», і т.п.).

Однак, наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### **Загальний висновок**

За матеріалами дисертації опубліковано 24 статті у фахових наукових журналах та 8 тез доповідей на наукових конференціях. Матеріали пройшли апробацію на 6 міжнародних наукових конференціях. Автореферат і опубліковані роботи достатньо повно відображають основний зміст дисертаційної роботи.

Дисертація Ханя Вея є завершеною науково-дослідною роботою, в якій отримано нові науково-обґрунтовані результати у рамках нового напрямку фізики і хімії поверхні – наноструктуровані матеріали з унікальними електрохімічними і оптичними властивостями, що придатні для використання у відновлювальній енергетиці. У сукупності отримані результати можуть бути використані для створення нового покоління наноматеріалів і композитів для систем перетворення, зберігання та транспортування електричної енергії.

Таким чином, за актуальністю тематики, за новизною отриманих результатів, їх обсягом, достовірністю та обґрунтованістю, науковим і практичним значенням розглянута дисертаційна робота «Формування вуглецевих та оксидних наноструктур для відновлюваної енергетики: моделювання та експериментальне дослідження» цілком відповідає вимогам ДАК МОН України щодо докторських дисертацій, зокрема пунктам 9, 10, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінетів Міністрів України від 24.07.2013 р. № 569 із змінами (окрім п. 3), що внесені до постанов Кабміну України, затвердженими постановою Кабміну України від 12.09.2011 р. № 955, а її автор Хань Вей заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,  
завідувач відділу фізики плівок  
Інституту магнетизму НАН України та МОН України,

д-р. фіз.-мат. наук, професор

О.І. Товстоліткін

Підпис О.І. Товстоліткіна засвідчую:

Вчений секретар

Інституту магнетизму НАН України та МОН України

канд. фіз.-мат. наук



А.О. Хребтов