

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Кравченка Олександра Володимировича «Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe-C», поданої на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Стрімкий розвиток альтернативної «зеленої» енергетики стимулюють пошук нових матеріалів із необхідними та прогнозованими властивостями. Поряд із використанням таких екологічних пристроїв, як геліо-, біо-, вітрогенераторні, геотермальні, сонячні, значна увага приділяється розвитку технологій перетворення теплової енергії в електричну. Дисертаційна робота Кравченка О.В. присвячена вирішенню актуальної проблеми сучасного матеріалознавства – пошуку нових дешевих екологічно безпечних матеріалів для створення на їх основі нових ефективних термогальванічних елементів (ТГЕ) для практичного використання у «зеленій» енергетиці.

В останні роки значна увага науковцям приділяється ферум-вмісним композиційним матеріалам, на поверхні яких відбуваються електрохімічні процеси, внаслідок чого в системах виникає електрорушійна сила (ЕРС). Впливом зовнішньої температури та внутрішнього тепла, яке виділяється під час окисно-відновних процесів, зміною парціального тиску кисню, складу електроліту, його рН середовища можна спрямовано збільшувати значення ЕРС та густини іонного струму, що підвищує термоелектричну ефективність. Дуже перспективними для використання в електрохімічних та термогальванічних системах є композиційні плівки системи Fe-C, які одночасно містять в своєму складі окисники (ферум(II)- та ферум(III) оксиди) та відновник (карбон). Дослідження фізико-хімічних особливостей термогальванічних систем, факторів, які сприяють збільшенню електрохімічних потенціалів, умов реалізації зворотних процесів для багаторазового зарядження елементів на основі композиційних плівок Fe-C формують теоретичні основи цілеспрямованого вибору раціональних складів для синтезу нових матеріалів з передбачуваними властивостями для їх практичного використання. Все це вказує на те, що дисертаційна робота Кравченка Олександра Володимировича є *актуальною*, має вагоме як *фундаментальне*, так і *практичне* значення.

Дисертаційна робота Кравченка О.В. виконана в рамках планів науково-дослідної роботи Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України та Цільової програми фундаментальних досліджень Відділення хімії НАН України «Фундаментальні дослідження за пріоритетними напрямками хімії» Стратегія створення нових теплоенергоперетворюючих систем на основі заліза та його сполук, сірки та кисню ДР № 0117U000858 (2015-2021pp.).

Дисертаційна робота Кравченка Олександра Володимировича «Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe-C» складається з анотації

(українською та англійською мовами), вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків, обсягом 160 сторінок, містить 52 рисунки, 33 таблиці. Список використаних джерел складається з 184 найменувань.

У *вступі* надано обґрунтування актуальності теми дослідження, сформульовано мету роботи, визначено задачі, висвітлено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, представлено особистий внесок здобувача та апробацію результатів дисертаційного дослідження на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

У *першому розділі* (літературний огляд) розглянуто термодинамічні та кінетичні умови формування термоелектричних властивостей в неізотермічних системах, генерацію теплоти на межі розподілу електрод/електроліт. Проаналізовано взаємозв'язок флуктуації густини теплового потоку та теплопровідності, внутрішню дифузії хімічних компонентів у відсутності електричного струму, вплив електролітів на потужність термокомірок. Наведено термогальванічні системи на основі сполук Феруму та термоелектричні властивості сумішей оксидів Феруму.

Другий розділ присвячений вибору складу та синтезу електродної композиції, технології виготовлення електродів, електролітів, одержання композиційних плівок системи Fe/FeO•Fe₂O₃/C, виготовлення термогальванічних елементів (комірок). Дослідження проводились на новітніх експериментальних установках із використанням сучасних методів: термогравіметричний аналіз (TGA) у поєднанні термографічним (DTA); рентгенівський фазовий аналіз (XRPD); скануюча електронна мікроскопія (SEM); рН-метрія розчинів електролітів; кінетичні та електрохімічні методи аналізу; розрахункові програмні комплекси ZView (для детального аналізу спектрів імпедансу, що дозволяє їх використанням з такими параметрами як швидкість дифузії, опір тощо), SigmaPlot (для аналізу даних та їх графічного зображення), що вказує на *достовірність* одержаних результатів.

У *третьому розділі* наведено результати досліджень фізико-хімічних умов виникнення температурних градієнтів у системах на основі заліза, алюмосилікату та вуглецю, термохімічних властивостей суміші залізо–вугілля, залізо–графіт–вермикуліт. Представлено результати щодо вивчення поверхневих властивостей заліза в складі сумішей, зміни фазового складу заліза та ферум-вмісних сполук (утворення різних за складом оксидів) під дією температури в умовах окисно-відновних реакції, досліджено вплив багатоатомних спиртів на термохімічні ефекти в композиційних плівках Fe–C.

У *четвертому розділі* дисертантом розглянуто електрохімічні властивості композицій на основі заліза, алюмосилікатів та графіту. Вивчено вплив кисню, концентрації заліза та вуглецю, окисно-відновної активності електроліту, домішок алюмосилікату до електроліту на термоелектричні параметри електродної композиції системи Fe–C.

У *п'ятому розділі* представлено результати вивчення термоелектричних процесів (перетворення теплової енергії) у композиційних плівках Fe–C.

Досліджено вплив рН середовища електроліту, матеріалу протиелектроду, носія композиції на електрохімічні властивості електродів. Вивчено внесок термоелектричних властивостей композиційного електроду в присутності редокс-електроліту та алюмосилікату у термоелектричну потужність неізотермічної системи. Запропонована модель виникнення термогальванічних ефектів в композиційних плівках Fe–C.

Кожний розділ завершується своїми висновками.

Загальні висновки, зроблені дисертантом, в повній мірі відповідають вирішенню поставлених задач, розкривають новизну та значимість одержаних результатів.

Наукова новизна і достовірність результатів дисертаційної роботи Кравченка О.В. обґрунтовані значним об'ємом експериментальних даних, які були одержані на сучасному обладнанні, опрацьовані з використанням сучасних методів, розрахункових програмних комплексів.

Серед основних результатів роботи, які визначають її **новизну**, необхідно відмітити:

- Вперше вивчено взаємозв'язок між термодинамічними параметрами (ентропії та ентальпії) окисно-відновних реакцій складових сумішей та хімічної природою електроліту, електрохімічними та термоелектричними властивостями систем на основі композиційних плівок Fe–C. Встановлено, що на підвищення електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічної системи на основі композиційних плівок Fe–C впливає підвищення значень позитивної ентальпії відновних реакцій (при зростанні ентропії у 100 разів ЕРС системи зростає у 10-15 разів).
- Вперше, на основі експериментальних даних, показано, що на збільшення позитивної ентропії у композиційних плівках вагомим чинниками впливу є вміст залізної компоненти, масові співвідношення заліза до вуглецю, присутність вільного кисню. Проведені дослідження надали можливість встановити найбільш ефективний склад композиційної плівки Fe:C = 3:1 за масовим співвідношенням.
- Експериментальним шляхом доведено негативний вплив кисню повітря на перебіг екзотермічних реакцій. Показано, що для обмеження доступ вільного кисню до зони редокс-реакції, а від так і підвищення негативного значення вільної енергії Гіббса та підвищення ЕРС Fe-C елементів, необхідно використовувати герметичні термоелектричні комірки.
- Вперше встановлено вплив рН середовища електроліту комірки на зміну ентропії в неізотермічних системах із композиційними плівками Fe-C. Показано, що в слабо концентровані лужні розчини (NaOH) характеризуються високими позитивними значеннями ентропії (від 1000 до 7790 ДжМ/К), підвищення концентрації приводить значного зменшення значень ентропії (до $-62 \div -681$ ДжМ/К).

- Вперше виявлено взаємозв'язок між структурою композиційних плівок та кінетикою перебігу редокс-реакцій на поверхні електроду. Встановлено, що композиційна плівка електроду складається з шарів графіту з включеннями у міжшаровий простір частинок заліза, поверхня яких має тонкий шар завтовшки до 100 нм оксидів Феруму з домішками карбону (до 23 мас.%). Це забезпечує безпосередній контакт окисника та відновника та запобігає утворенню товстого шару оксидів Феруму на поверхні, що гальмує перебіг відновних реакцій за участю Fe.
- Вперше запропоновано схему виникнення додаткової ЕРС у неізотермічному термогальванічному елементі на основі композиційної плівки Fe-C завдяки реалізації додаткових редокс-перетворень та процесів термодифузії в лужному електроліті, які значно підвищують позитивну ентропію системи.

Висновки здобувача щодо *практичної значимості* виконаних досліджень є обґрунтованими. Отримані результати важливі для спеціалістів, які працюють в області фізичної та електрохімії, матеріалознавства. Дисертантом на основі проведених фізико-хімічних, електрохімічних та термоелектричних досліджень вперше запропоновано модель виникнення термогальванічних ефектів в композиційних плівках Fe-C. Одержані результати дозволили вперше виготовити термогальванічні елементи дискової конструкції на основі композиційних плівок Fe-C з питомою потужністю 0,63 Вт/г, які здатні заряджуватися у температурному діапазоні до 50⁰. На основі проведених досліджень рекомендовано використання електродів на основі композиційних плівок Fe-C у лужному середовищі. Також дисертантом запропоновано термогальванічні елементи на основі композиційних плівок Fe-C з різним носіями композиції, які за значеннями термоелектричної потужності перевищують аналогічні значення для відомих термогальванічних елементів, є значно дешевшими, що відкриває перспективи для їх практичного комерційного використання в якості робочих елементів термоелектричних систем перетворення теплової енергії в електричну.

Зміст автореферату достатньо повно охоплює основні положення та результати дисертаційної роботи, що відображено у 18-и публікаціях дисертанта: 5 статей у фахових виданнях (1 стаття індексуються у науково-метричній базі даних Scopus), 13-и тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Дисертаційна робота написана логічно, інтерпретація експериментальних досліджень проведена на високому науковому рівні, її зміст і оформлення відповідає існуючим вимогам.

Проте до змісту дисертаційної роботи Кравченка О.В. є певні зауваження та побажання, а саме:

1. У літературному огляді занадто багато уваги дисертантом приділяється питанням термодинамічним, кінетичним, електрохімічним аспектам явищ утворення термогенерації електричного струму на межі поділу електрод/електроліт, різним видам транспортних властивостей в термогальванічних елементах. Проте на характеристику основних речовин (залізо,

вуглець, алюмосилікати) та продуктів їх взаємодії, які є основними компонентами конструкційних електродів та розчинів електроліту, приділено мало уваги (пункт 1.5.3. Термоелектричні властивості сумішей оксидів заліза, сторінка 47). На мою думку, слід було надати інформацію про фізико-хімічну взаємодію в системі Fe–C, в якій присутній широкий спектр фазоутворення проміжних бінарних сполук, твердих розчинів, евтектичних сумішей з різною будовою. Також слід було привести кристалохімічні характеристики оксидів Феруму (FeO та Fe₂O₃) з різними структурами, навести їх рентгенограми, які в подальшому можна було використовувати для ідентифікації фаз на поверхні конструкційних електродів системи Fe–C. Зовсім відсутні дані про алюмосилікати.

2. Щодо підбору матеріалів та складу електрода (пункт 2.1.1. Вибір матеріалів електродної композиції). В дисертації приведено *«Аналіз термодинамічних показників реакцій з киснем та карбоном встановив, що основним компонентом електродної композиції повинно бути порошок залізо з домішками карбону в масовому співвідношенні приблизно 5:1»*. По-перше – де приведені результати термодинамічних показників? По-друге – чому склади композиційних електродних плівок (таблиця 2.1., стор. 59) містять різне співвідношення (%) Феруму та Карбону (причому сумарний вміст компонентів не складає 100 %)? По-третє – звідки взявся композиційний матеріал із співвідношенням Fe : C = 3 : 1 як найбільш ефективна система (стор.140), якщо такий склад не виготовляли?

3. Не зовсім зрозумілий контекст таблиці 3.1 Кінетичні параметри термогравіметричного аналізу суміші вермикуліт–залізо–вугілля за присутності повітря (стор.79). В ній представлено такі параметри як ступінь перетворення, швидкість зміни маси зразка в різних температурних інтервалах, остаточної масу зразка після нагрівання, проте така важлива величини як вихідна маса зразка відсутня.

4. При опису ДТА (стор.81) вказано, що дві екзотермічні реакції протікають за участю сполук Феруму Fe→Fe₂O₃(магнетит)→Fe₂O₃(гематит), хоча на стор.85 на основі морфологічних досліджень поверхні вказується зовсім інший механізм перетворень Fe→FeO→Fe₃O₄.

5. На стор.87 приведені різні твердження щодо швидкості реакції окиснення. 1) лімітуючою стадією є дифузія іонів Феруму через пористу оксидну плівку, 2) лімітуючою стадією є дифузія металевого заліза через шар вюкситу. Так іонів Феруму чи металевого заліза?

6. Є певні розбіжності при інтерпретації даних. При обговоренні результатів рентгенографічних досліджень на рис.3.6. піки при кутах 2θ – 68, 75 віднесено до Fe₃O₄, 78 до Fe, на рис.3.6. вони відносяться до α-Fe₂O₃, піки на рис.3.5 при кутах 2θ – 28 віднесено до вермикуліту, на рис.3.6 α- Fe₂O₃. Також на стор.121 автор стверджує, що *«У лужному середовищі діапазон потенціалів електрохімічної стійкості розширювався від -1,0 до +1,4 В без наявності пасивації (рис.5.2)»*, хоча з рис.5.2. ми бачимо, що він не перевищує -1,0÷1,0 В. Звідки взялися значення

питомої потужності для ТГЕ 0,625 Вт/г (таблиця 5.7, стор.137), якщо за розрахунками вона складає 5,925 Вт/г.

7. В роботі присутні певні неточності, описки, невірні посилання. Так слід вживати замість терміну «окислювач», «окислювальні-відновлювальні» «окислювальна» терміни «окисник», «окисно-відновні»; «окисна»; замість «оксиди заліза», «різний ступінь окиснення заліза» терміни «оксиди феруму», «ступені окиснення Феруму». Зустрічаються неточності у посиланнях на таблиці (стор.115 посилання по тексту на табл.4.9, необхідно на табл.4.10), повтор у нумерації таблиць (дві таблиці 3.5 на стор.87 та 93). Не завжди розшифровано скорочена аббревіатура (ТЕГ стор 47, НВЕ стор.111, ПВДФ та PVDF стор.49, НРЦ стор.103)). Використовуються різні системи представлення температур (стор.86 1000°C, стор.87 1273 K). В одній таблиці 4.8 (стор.111) для позначення напруги використовується В та V. Не завжди надається розшифровка величин, які входять до складу математичних формул.

Вказані зауваження та побажання не стосуються основних положень та експериментальних результатів дисертаційної роботи Кравченка О.В. і не знижують її наукової цінності. Одержані результати та їх інтерпретація, які пройшли належну апробацію на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, дозволяє вважати дисертаційну роботу *закінченим науковим дослідженням*.

Вважаю, що подана до захисту дисертаційна робота Кравченка Олександра Володимировича «Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe-C» за об'ємом, науковим рівнем, актуальністю, новизною одержаних результатів та ґрунтовністю висновків відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

9.09.2021 року

Офіційний опонент:

Заслужений діяч науки і техніки України,
доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної хімії

Барчій І.Є.

Підпис доктор хімічних наук, професора Барчій І.Є. засвідчую:

Вчений секретар ДВНЗ

«Ужгородський національний університет»



Мельник О.О.

