

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Кравченка Олександра Володимировича “Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe–C”**, подану на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Дисертаційна робота О. В. Кравченка є продовженням традиційного напрямку наукових досліджень Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України, присвяченого розробці нових матеріалів для альтернативних джерел електричної енергії. Низькотемпературне перетворення теплової енергії в електричну є важливим завданням сучасної науки, оскільки дає змогу створювати технології для живлення обладнання з низькими або помірними потребами електроенергії у віддалених, безлюдних або важкодоступних місцях, таких як вершини гір, космічний вакуум або глибокий океан. Тому не викликає сумніву, що наукові дослідження у вибраному здобувачем напрямі є **актуальними** як в теоретичному, так і практичному аспектах.

Актуальність дисертаційної роботи О. В. Кравченка підтверджується також тим, що вона виконувалася згідно з планами науково-дослідної робіт Міжвідомчого відділення електрохімічної енергетики НАН України та Цільової програми фундаментальних досліджень Відділення хімії НАН України «Фундаментальні дослідження за пріоритетними напрямками хімії» в рамках держбюджетної теми «Стратегія створення нових теплоенергоперетворюючих систем на основі заліза та його сполук, сірки та кисню» (№ держреєстрації 0117U000858, 2015–2021 рр.).

Дисертаційна робота написана українською мовою та має класичну структуру. Вона складається з Анотації/Summary, Списку публікацій за темою дисертації, Змісту, Переліку умовних позначень та скорочень, Вступу, п’яти розділів, Висновків, Списку використаних джерел та трьох Додатків (А–В). Роботу викладено на 175 с. машинописного тексту з дотриманням в цілому основних правил оформлення дисертаційних робіт на здобуття наукового ступеня кандидата наук відповідно до ДСТУ 3008-95 «Документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура і правила оформлення».

Робота містить **53** рисунки та **32** таблиці (з них 17 рисунків та **5** таблиць – у Додатках).

У **Анотації/Summary** українською та англійською мовою стисло висвітлено мету роботи, її основні результати та висновки, зроблені на їхній основі, наведено ключові слова, які описують зміст роботи, та подано список публікацій здобувача за матеріалами дисертації.

Список авторських публікацій по темі дисертації містить **18** позицій: **6** статей (в т.ч. 1 – у виданні, яке реферується у наукометричній базі *Scopus*, решта – у фахових періодичних виданнях України) та **13** тез доповідей на конференціях різного рівня.

У **Переліку умовних позначень та скорочень** наведено абрєвіатури та позначення, які були використані в тексті дисертаційної роботи.

У **Вступі** (обсяг – 7 с.) розкрито актуальність вибраної тематики наукових досліджень, показано їх зв'язок з науковими планами та темами. Автор достатньо чітко сформулював мету роботи – встановити термодинамічні та кінетичні закономірності перебігу редокс-реакцій в композитах Fe-C, які впливають на їх термоелектричні властивості, а також перелік завдань, які необхідно було розв'язати для досягнення цієї мети. Далі подано відомості про об'єкт, предмет та методи досліджень, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, внесок в дисертаційну роботу особисто здобувача, участь інших науковців у проведених дослідженнях, апробацію одержаних результатів, відомості про публікації за матеріалами дисертації, структуру та обсяг дисертаційної роботи.

У **Розділі 1 Термодинамічні та кінетичні умови формування термоелектричних властивостей в неізотермічних системах (огляд літератури)** (обсяг – 29 с.) розглянуто умови виникнення термічних ефектів в термогальванічних системах, основи нерівноважної термодинаміки при описі процесів масо- та теплоперенесення в неізотермічних умовах. Також дано характеристику видів термоелектричних ефектів та проаналізовано електрохімічні особливості неізотермічних термогальванічних систем. Розділ закінчується висновками з літературного огляду та постановкою завдань дослідження.

У **Розділі 2 Матеріали і методи дослідження** (обсяг – 17 с.) наведено методи виготовлення активних мас та електродів, макетів комірок, а також подано інформацію про основні методи фізико-хімічних досліджень, які були використані при дослідженні властивостей отриманих композитів загалом та їх окремих складових зокрема.

У **Розділі 3 Фізико-хімічні умови виникнення градієнтів температури в композиційних системах на основі заліза та карбону** (обсяг – 23 с.) наведено результати термогравіметричних та СЕМ-досліджень, X-променевого фазового аналізу сумішей для синтезу композитів, а також проаналізовано кінетичні закономірності утворення оксидів заліза на поверхні частинок заліза. Окрім того з'ясовано вплив присутності молекулярного кисню та багатоатомних спиртів на термохімічні ефекти в композитах Fe-C.

Результати досліджень впливу кисню на формування провідності в композитах та на зміну термоелектричних параметрів електродів подано у **Розділі 4 Електричні та електрохімічні властивості композиційних плівок на основі Fe-C** (обсяг – 21 с.). Окрім того вивчено вплив складу композитів (співвідношення заліза та вуглецю) та електролітів, а також додатків алюмосилікату на електрохімічні, резистивні та теплові властивості композитів.

Розділ 5. Фактори, що впливають на перетворення теплової енергії у композиційних плівках Fe-C (обсяг – 20 с.) присвячений дослідженню електрохімічних

властивостей композитних електродів залежно від рН електроліта та матеріалу носія композиції (струмозбірника), а також впливу матеріалу протиелектроду на їх електрохімічну стійкість. Окрім того, розглянуто роль редокс-електроліту та алюмосилікату на термоелектричну потужність неізотермічної системи. На основі отриманих результатів запропоновано модель виникнення термогальванічних ефектів в композитах Fe–C.

Кожен розділ закінчується узагальненнями щодо представленого матеріалу.

У **Висновках** подано основні узагальнені результати, отримані здобувачем в ході виконання роботи.

Список використаних джерел містить **186** посилань, в тому числі кожне третє – протягом останніх десяти (з 2011) років.

У **Додатки А–В** (обсяг – 15 с.) винесено:

- список опублікованих праць (здобувача) за темою дисертації (Додаток А);
- деякий ілюстраційний матеріал до Розділу 2, що стосується складів використовуваних речовин та електролітів, синтезованих зразків, ескізи сконструйованих комірок та результати термогравіметричного аналізу (Додаток Б);
- спектри електрохімічного імпедансу та циклічні вольтамперограми досліджених електродів (Додаток В).

В ході виконання дисертаційної роботи здобувачем **вперше** одержано низку важливих та цікавих наукових результатів, зокрема:

- встановлено взаємозв'язок термодинамічних параметрів редокс-реакцій зі складом сумішей, хімічною природою електроліту, електрохімічними та термоелектричними властивостями неізотермічних систем на основі композитів Fe-C;
- запропоновано для підвищення ЕРС термогальванічних елементів на основі композитів Fe-C використовувати герметичні комірки для обмеження доступу молекулярного кисню до зони редокс-реакцій;
- визначено хімічні чинники (компонентний склад плівки та наявність редокс-активних комплексних сполук у складі електроліту), які можуть значно змінювати потенціал електродів на основі композитів Fe-C. Показано, що наявність відновників в електроліті може бути додатковим чинником впливу на швидкість редокс-перетворень;
- встановлено, що залізо-вуглецевий композит складається з частинок заліза, які включені у міжшаровий простір графіту; поверхня частинок покрита тонким (до 100 нм) шаром оксидів з домішками карбону (до 23 мас. %), що забезпечує безпосередній контакт окисника та відновника та запобігає утворенню товстого шару оксидів заліза на поверхні;
- удосконалено метод вимірювання температурних коефіцієнтів термогальванічних елементів *in-situ* з використанням спектроскопії електрохімічного імпедансу, а саме на основі низькочастотної складової спектрів імпедансу в координатах Боде.

Не викликає сумнівів **практична значимість** даної роботи, насамперед для створення промислових зразків термогальванічних елементів дискової конструкції на основі композитів Fe-C. Підтвердженням слугують сконструйовані макети елементів, що володіють питомою потужністю 0,63 Вт/г та здатні заряджатися у температурному діапазоні до 50°C.

Автореферат адекватно відображає зміст дисертаційної роботи, містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації. Наводиться достатньо детальний опис результатів дослідження. Загальна характеристика роботи, її основні положення та висновки в дисертації і авторефераті **тотожні**.

Ознайомлення з дисертаційною роботою дає підстави стверджувати, що чітке формулювання здобувачем мети роботи, використання взаємодоповнюючих методів дослідження (X-променевої фазовий аналіз, циклічна вольтамперометрія, спектроскопія електрохімічного імпедансу, термогравіметрія, скануючі електронна мікроскопія тощо), а також детальний аналіз літературних джерел та отриманих експериментальних результатів дали змогу здобувачу розв'язати поставлені завдання досліджень та сформулювати достатньо обґрунтовані **висновки**.

Водночас до матеріалу, викладеного в дисертаційній роботі, виникли наступні **зауваження та побажання**, а саме:

1. Назва дисертаційної роботи на нашу думку не повністю відповідає її змісту, зокрема:
 - у ній фігурує термін «плівка», який, згідно з рекомендаціями IUPAC, відноситься до «конденсованої речовини, обмеженої в одному вимірі» (напрямі), а саме щодо товщини. Водночас, відповідно до розділів 2.2.1 та 2.2.2, стрічка з активної маси мала товщину 3 мм, тоді як площа струмознімачів, на які вона наносилася, становила 1,0–1,5 см², що відповідає діаметру 11–13 нм. Отож, оскільки товщина та діаметр електроду є співмірними, то в роботі використовували не композиційні плівки, а просто композити;
 - аналіз X-променевої дифрактограми вихідної суміші для приготування композиту (рис. 3.5) свідчить, що для його виготовлення використовували не чистий залізний порошок, а, фактично, дисперсію типу ядро/оболонка (Fe/Fe₃O₄), оскільки вміст оксиду у зразку (судячи по інтенсивності відповідних рефлексів) є більш ніж суттєвим;
 - автор робить наголос на термоелектричних властивостях композитів, проте досліджує термогальванічні (п. 2.5), а не термоелектричні елементи. Тож на нашу думку мова мала б йти головно про термоелектрохімічні властивості композитів.
2. Невдало сформульовані об'єкт та предмет дослідження. Об'єктом дослідження, за автором, є «взаємозв'язок складу ... із ... параметрами ... та ... властивостями ...». Проте, згідно з діючими вимогами до дисертаційних робіт [Бюлетень ВАК України, № 6 (2007) 42], об'єкт – це «... процес або явище, що породжує проб-

лемну ситуацію й обране для вивчення», тоді як предмет дослідження повинен «... міститися в межах об'єкта. Предмет дослідження визначає тему дисертаційної праці, який визначається ... як її назва». Тому можна запропонувати, що об'єктом досліджень могло б бути «генерування термоЕРС у ...», а предметом дослідження – «термоелектричні та інші властивості ».

3. **Розділ 1** містить потужні математичні викладки присвячені нерівноважній термодинаміці процесів масо- та теплоперенесення в неізотермічних умовах, які надалі в роботі практично не використовуються. На нашу думку доцільнішим було б розглянути в літературному огляді різницю між термоелектричними та термогальванічними комірками, особливості їх конструкції та, головню, матеріали, які у них використовують.
4. Виникли запитання щодо окремих експериментальних деталей, які можуть бути суттєвими для інтерпретації отриманих результатів. Зокрема є бажаним з'ясувати наступне:
 - частку оксидів у вихідному залізному порошку марки ПЖР 3.200.28-30, а також товщину і склад оксидної плівки на поверхні окремих частинок. Окрім того автор мав би обґрунтувати чому використовував цей порошок фактично без попередньої обробки (відновлення оксидів, або ж, навпаки, збільшення товщини оксидного шару);
 - походження та характеристики (насамперед дисперсність) використаних вуглецевих матеріалів – сажі та активованого вугілля БАУ-А. Окрім то автор мав би конкретизувати у яких саме випадках використовувався той чи інший вуглецевий матеріал;
 - методику та умови гомогенізації при виготовленні активної маси (с. 59);
 - чому склад композицій активних мас електродів наведено у такому широкому інтервалі (зокрема для заліза 80–85 мас. %), що в загальному дає 95–107 мас. % (табл. 2.1, с. 59);
 - що означає «вимірювання проводили просто неба (на вулиці?) і без доступу кисню»? (с. 62);
 - у п. 2.6.1 (с. 62) наведено методику виготовлення та склад саморозігріваючої суміші, проте ніде далі у **Розділі 2** автор не вказує як вона використовувалася та як ініціювався її саморозігрів;
 - доцільність використання вольтметра марки DT-832 для вимірювання НРЛ (с. 68), оскільки його вхідний опір, згідно з паспортом, становить лише 1 МОм;
 - методику за якої було отримано залежності, наведені на рис. 3.7 та 3.8. Окрім того бажано було б пояснити головну відмінність між цими залежностями, а саме чому розігрів у першому випадку починається лише на 12 хв, тоді як в другому – відразу після початку експерименту;
 - згідно з яким пунктом **Розділу 2** отримано залежності наведені на рис. 3.15 та 3.16, а також який склад зразків від №1 до № 7;
 - у якій шкалі (щодо якого електрода порівняння) наведено значення електродних

- потенціалів, зокрема на ЦВА (рис. В5–В9, Додаток В);
- суть та методику «*резистивного нагрівання*» (с. 106–107).
5. Виникли окремі застереження до представлення та обговорення результатів досліджень, а саме:
- на с. 58 автор наводить результат розрахунків «*основних мольних ентальпій реакцій заліза*», просто просумувавши ентальпії наведених у табл. Б2 (Додаток Б) реакцій. При цьому не було прийнято до уваги парціальний вклад кожного процесу, а також те, що не всі ці реакції відбуваються одночасно. Більше того, автор стверджує, що саме аналіз цих показників показав, що у електродній композиції порошкове залізо та карбон мають бути «*в масовому співвідношенні приблизно 5:1*» (с. 59), що, на наш погляд є необґрунтованим. Подібну некоректну, на наш погляд, процедуру сумування автор застосовує також щодо температурних коефіцієнтів (с. 116);
 - ПТФЕ нерозчинний практично у будь-якому розчиннику, зокрема і в ацетоні. Тому можна говорити лише про одержання 1% суспензії цього полімеру (с. 59), але не розчину;
 - константі швидкості фазового перетворення відповідає не глибина піку на ДТА-кривій (с. 66), а кут нахилу відповідної залежності. Тож, на нашу думку, результати визначення енергії активації, проведені відповідно до формул (2.6)–(2.7) є некоректні. З цією метою було необхідно провести термогравіметричні дослідження за різних швидкостей нагріву відповідно до вже класичних методів Кісінджера чи Озави;
 - відповідно до табл. 2.1, автор виготовляв активні маси електродів з чотирма різними складами. Проте у **Розділі 3.3** проаналізовано лише одну таку вихідну суміш (рис. 3.5) та одну суміш після нагрівання до 1000°C (рис. 3.6). Проте незрозуміло про які суміші йдеться. Більше того, якщо це результати для тієї ж суміші, то виникає питання чому зникли рефлекси вермикуліту та карбону?;
 - автор мусить детальніше пояснити яку саме енергію (фізичний зміст) він має на увазі, наводячи рис. 3.2, а також згадуючи про ці зміни на с. 79. Яким саме методом (як саме) ця енергія була оцінена;
 - на с. 98 зазначається, що «*при моделюванні спектрів електрохімічного імпедансу зразків під час окислювально-відновної реакції за контакту з киснем повітря було виявлено утворення нової фази з низькою провідністю*», проте автор жодним чином не пробував ідентифікувати цю фазу;
 - виникли запитання щодо точності розрахунків коефіцієнта Зеебека (табл. 4.2, с. 102), оскільки похибка вимірювання НРЛ становить до 33%. Більше того, виникає питання чому величина НРЛ подана з точністю лише до 0,01 В (тоді як навіть не надто високоякісне обладнання дає змогу вимірювати напругу з точністю до 0,001В), а зміна температури – з точністю лише до 0,1 К (тоді як на с. 63 мова йде про похибку лише 0,01К під час калориметричних вимірювань)?;
 - на с. 103 автор стверджує, що «*наявність кисню призводить до зниження зна-*

- чень коефіцієнтів Зесбека», проте саме системі з киснем відповідає максимальне наведене значення 4,8 мВ/К (табл. 4.2, с. 102);
- на с. 105 зазначено, що «оптимальним масовим співвідношенням було 3:1 (3 частини заліза та одна частина карбону)». Проте у табл. 4.5 наведено дані для співвідношень лише від 2,3:1 до 2,92:1. Тому можливим є випадок що подальше збільшення вмісту заліза до 4:1 чи 5:1 призведе до ще більшого зростання НРЛ;
 - автор має уточнити про який саме мікрозондовий аналіз йдеться у випадку табл. 4.3 та 4.9. Якщо це результати енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії, то даний метод не дає змоги визначити ступінь окиснення відповідних елементів;
 - залишилося незрозумілою мотивація щодо введення алюмосилікатів в електроліт під час дослідження резистивних та теплових властивостей композитів (с. 106), оскільки такі добавки попередньо вже додавалися до активної маси електродів (Розділ 2.2);
 - не можна погодитися з твердженням стосовно ЦВА на рис. В5 та В6, що «у катодній гільці піки не спостерігають» (с. 110). Піки струму – так, але спостерігаються дві хвили відновлення, які зміщені в анодну область порівняно з рис. В5;
 - залишилося незрозумілим про розрахунок якої саме ентропії (зміни ентропії) йдеться на с. 117. Більше того, автор мав би навести першоджерело звідки походить формула 4.4, оскільки виникли сумніви щодо її коректності і, відповідно, адекватності результатів, наведених у табл. 4.12. Підтвердженням може слугувати отримані в результаті розрахунків неправдоподібно великі значення, що дорівнюють 3–7 кДж/моль·К;
 - на рис. 5.5 наведено «*потенціостатичні (?) поляризаційні криві*», проте в координатах $\lg i - E$. Більше того, автор мав би зазначити склад композиційного електрода та обґрунтувати чому інтервал у якому проводили сканування потенціалу суттєво відрізнявся для обох випадків.
6. Існують певні зауваження також до представлення результатів та оформлення роботи, а саме:
- **Перелік умовних позначень та скорочень** дисертаційної роботи є досить «бідним», проте частина використаних позначень (зокрема практично всі змінні та функції, розглянуті у **Розділі 1**) не знайшла в ньому своє місце. Більше того, в тексті роботи відсутня розшифровка таких аббревіатур як ТГЕ (с. 3, 35, 41), ТЕГ (с. 37), НРС (с. 41), ПДВФ (с. 48), ТГК (с. 125) тощо. Окрім того, автор мав би уніфікувати підхід до застосовуваних аббревіатур, використовуючи лише латиницю, або ж лише кирилицю, водночас Переліку поряд з ТГ та ДТА зустрічаємо DTG (с. 161), PVDF (с. 49) поряд з ПДВФ (с. 48);
 - в тексті роботи відсутнє посилання на рис. 1.1;
 - інформація на с. 53 щодо рівняння Батлера-Фольмера дублюється на с. 70;
 - у роботі часто зустрічаються посилання на неіснуючі або ж невідповідні

рисунки та таблиці, зокрема: табл. 4, додаток 1 (с. 60); табл. 3 (с. 63); табл. Б3, додаток Б (с. 63); рис. 8, додаток 1 (с. 67); табл. 3.6 (с. 93, 95); рис. 4.9–4.15 (с. 111); табл. 4.9 (с. 114);

- у роботі досить часто зустрічаються малозрозумілі вислови, які потребують пояснення, наприклад: «*Оборотність електродів переводиться в малі надпотужні активації порівняно із загальним падінням потенціалу*» (с. 49);
- автор часто застосовує розмірність $\kappa Дж/М$, що некоректно, оскільки $M = \text{моль/л}$, а не просто *моль*, як це має бути для відповідних величин;
- в роботі подекуди зустрічаються невдалі або ж некоректні вирази та терміни, зокрема: «*алюмосилікат з шаровою структурою*» (с. 59); «*електрична напруги поверхні*» (с. 67, с. 88); «*вимірювання редокс-потенціалу електролітів*» (с. 69); «*залізо ... легко гідролізується у водних середовищах*» (с. 112); «*температурний термостат*» (с. 114); «*позитивна/негативна ентропія*» замість «*додатні/від'ємні значення ентропії*» (с. 118); «*поляризаційні криві електрода залізного порошку*» (с. 120).

Вказані зауваження не впливають на результати та основні висновки дисертаційної роботи, яка є **завершеним науковим дослідженням** в рамках поставлених завдань.

На основі вищесказаного можна зробити такі висновки щодо поданої дисертаційної роботи:

1. За актуальністю обраної теми, обсягом, достовірністю та рівнем апробації отриманих експериментальних результатів, науковою новизною, обґрунтованістю висновків, практичною цінністю дисертаційна робота «Термоелектричні властивості композиційних плівок Fe–C» відповідає вимогам пп. 9, 11–14 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року зі змінами, внесеними Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року, № 1159 від 30 грудня 2015 року, № 567 від 27 липня 2016 року, № 943 від 20 листопада 2019 року та № 607 від 15 липня 2020 року; «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом МОН України № 40 від 12 січня 2017 року зі змінами, внесеними згідно з Наказом МОН України № 759 від 31 травня 2019 року.
2. Дисертаційна робота **відповідає Паспорту спеціальності 02.00.04 – фізична хімія** за такими пунктами:
 - Теорія хімічних реакцій, кінетика й механізм реакцій у газах, рідинах, твердих тілах і молекулярно організованих системах.
 - Хімічна термодинаміка й фазові рівноваги в хімічних системах.
 - Взаємозв'язок хімічної будови речовин з їх реакційною здатністю.
 - Вплив фізичних факторів – температури, тиску, ультрафіолетового, інфрачервоного, радіаційного та інших видів випромінювання, електричного та магнітного полів тощо на хімічні процеси.
3. Кількість та якість наукових праць Кравченка О. В., опублікованих за результа-

тами дисертаційної роботи, **відповідає** Наказу МОН України № 1220 від 23 вересня 2019 року «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук».

4. Здобувач Кравченко Олександр Володимирович **заслуговує присудження** наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

8 вересня 2021 року

Завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доктор хімічних наук, професор


О. В. Решетняк

Власноручний підпис професора Решетняка О.В. підтверджую.

Вчений секретар
Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент



О. С. Грабовецька