

Відгук
офіційного опонента на дисертацію
Пантелеймонова Радислава Анатолійовича
«Електрохімічні властивості графен-графіт-металоксидних систем»
спеціальності 102 – Хімія (Галузь знань 10 — Природничі науки),
що подається на здобуття доктора філософії.

Актуальність проблеми. Робота присвячена актуальній темі — вивченню електрохімічної поведінки новітніх композитних систем на основі графену, графіту та металоксидних компонентів. Відкриття графену спричинило швидкий розвиток старих та поштовх до прогресу нових напрямків науки та нанотехнологій. Особливо цікавим є даний об'єкт дослідження у електрохімії з причини його нанотехнологічності та унікально високій рухливості електронів (балістична провідність) як носіїв зарядів. Публікації по застосуванню графену та його похідних є найбільш цитованими, викликають неабиякий інтерес у фахівців-професіоналів, в тому числі у напрямку літій-іонних хімічних джерел струму (ХДС), де графіт є основним анодним матеріалом, та застосовується як електропровідна компонента і в складі катодного матеріалу літій-іонних акумуляторів (ЛІА). Отже, використання новітніх матеріалів таких як графен у існуючих системах має надавати ряд нових можливостей, ще не до кінця досліджених.

Проблематика наноматеріалів та високих технологій таких ХДС як ЛІА має інтенсифікуватися в Україні. Проведені дисертантом дослідження мають потенціал впровадження у практику. Комплекс досліджень електропровідності, електростатичної ємності, оптимального складу співвідношення запропонованих композицій дозволив виробити ряд рекомендацій щодо успішного їх застосування у ЛІА. Практична цінність досліджень підтверджує долучення автора у дисертації до технологій ЛІА як прикладу високих технологій.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни. Наукові результати дисертації являють собою комплекс сучасних наукових досліджень, проведених за загальноприйнятими у практиці природничих наук, галузі знань та більш вузькій області досліджень ХДС та ЛІА, таких нанотехнологічних об'єктів як графен методами, де отримані дані взаємодоповнюють один інші та створюють загальну характеристику наукової проблеми, що дозволяє об'єктивно оцінити наскільки вона розв'язана автором. Відтворюваність даних, використання стандартних методик, відповідність літературним даним для використаних у роботі як методів так і зразків тощо підтверджує достовірність отриманих результатів.

Новизна робота відноситься до хімічного знання про особливості формування та застосування графен—графіт—металоксидних систем та

зв'язку між умовами синтезу, структурно-морфологічними властивостями, електропровідністю, ємністю та іншими електричними характеристиками ХДС на їх основі. Встановлені деякі нові властивості графену, утвореного плазмово-дуговим методом у рідкого азоті та водному середовищі. На макетах ХДС ЛПА типорозміру 1620 встановлено фактори впливу (дисперсність, ступінь окиснення Mn у електродному матеріалі) на ємність, стійкість при високих струмових навантаженнях (більше 6С).

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності. Наукові дослідження в дисертації виконувалися здобувачем відповідно до державних програм та перспективних планів наукової діяльності, в рамках НДР 314Е «Фізико-неорганічна хімія функціонально-орієнтованих наносистем, гетероструктур, композитів», бюджетної програми 316 НТ «Розроблення матеріалів і процесів для вилучення цінних і токсичних компонентів із рідин біогенного та техногенного походження» в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України.

За своїм змістом дисертаційна робота Пантелеймонова Р.А. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 102 «Хімія» галузі знань 10 «Природничі науки». Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям мультикомпонентних композицій інтеркаляційних наноматеріалів графен—графіт—металоксид.

За результатами розгляду звіту подібності перевірки дисертаційної роботи на текстові збіги (схожість 3,07%) програмою UNICHECK, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Пантелеймонова Радислава Анатолійовича є самостійним дослідженням, не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів. Дисертація викладена українською мовою. Складається з 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, одного додатку загальним обсягом 159 сторінок. Містить 22 таблиці та 67 рисунків.

У першому розділі дисертант описує існуючі методи синтезу графену, вдається до вдалих спроб визначити основні можливості, приклади визначень того чи іншого фізико-хімічного методу по відношенню до об'єктів дослідження (графену, графіту, металоксидів), характеризує методи контролю електрохімічних властивостей графенвмісних матеріалів.

Другий розділ містить інформацію про використані реактиви та матеріали, методики синтезу та фізико-хімічні методи дослідження.

Автор запропонував у дисертації скористатися плазмово-дуговим методом синтезу графену з графіту. Проблематика синтезу, структурно-

морфологічні та інші властивості графен-вмісних систем в цій роботі розглянуті у розділі 3. Причиною такого підходу було забезпечити оптимальні співвідношення графіт/графен для використання у складі електродної композиції катоду ЛПА. Дисертант встановлює ці співвідношення за питомою електропровідністю, питомою електростатичною ємністю при різних частотах змінного струму, а також за результатами комплексного дослідження із залученням сучасних методів характеристики матеріалів. Надалі їх оптимальні склади та встановлені закономірності були опрацьовані на макетах ЛПА.

Автор розглядає метод плазмо-дугового синтезу у водному та неводному (рідкий азот) середовищі. Описує вплив середовища на структурні особливості та морфологію продуктів синтезу.

У розділі чотири описана поведінка графенвмісних мультикомпонентних сумішей та пояснено виникнення ємносних характеристик поверхні, важливих для застосування у ХДС ЛПА. Розділ 5 представляє результати вимірювання експлуатаційних характеристик макетів ХДС ЛПА з катодними матеріалами на основі системи графіт—графен— $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$. В тому числі, встановлено зміни електропровідності в катодних масах залежно від природи електропровідної добавки та частоти, масового співвідношення графіт : графен у системі з літій мангановою та літій-манган-нікель-кобальтовою шпінеллю.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи. За темою дисертації опубліковано 7 статей у фахових виданнях (2 статті входять до бази даних Scopus); 8 тез доповідей на вітчизняних та міжнародних конференціях, із них 3 англійських.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

1. Заявлений в назві та по тексту узагальнюючий термін металоксидні системи не є вдалим. На погляд опонента використання літій-манганових шпінелей є основним у роботі, а роль оксиду заліза є вторинною та незначною. По тексту зустрічаються інші невдалі вирази та друкарські помилки, наприклад: «інтерфази» С.18, «оксидні джерела струму» С.19, по відношенню інтенсивностей піків методу КР можна визначити «розмір кристалічної фази» С. 38, «площа поверхні приймає участь у формуванні ПЕШ» С.75, питома поверхня «23 м³» С. 93, «електростатична добавка» С. 121 тощо.

2. Опис термодинамічних характеристик катодного процесу у підрозділі 5.7 викликає сумніви з точки зору результатів як таких, розрахунку стандартної енергії Гіббса, її розмірності, порядку величини енергії активації тощо. ;

3. Перший абзац підрозділу 1.2.1.3 містить невдало сформульовані визначення щодо рентгенівської дифракції. При описі рентгенограм використано несистемні одиниці Ангстрема.

4. У підрозділі 4.2.3 не розкрито достатнім чином роль зв'язуючого. Замість аналізу відмінностей у поведінці при наявності/відсутності зв'язуючого

матеріалу описано властивості тільки однієї системи в умовах різної кислотності середовища.

5. Опис електрокаталітичних властивостей графенвмісних систем із оксидом заліза у підрозділі 4.2.3 не виглядає логічним там, де має бути охарактеризовано роль зв'язуючого в даних системах. Некоректно визначені діапазон лінійності напівлогарифмічної залежності струму від потенціалу для обчислення кінетичних параметрів із залежностей Тафеля на Рис. 4.13.

6. Методологічно хотілося б зрозуміти необхідність використання скляного фільтру з порами 40 мкм для синтезу графенвмісних матеріалів. Цілком очевидно, що при цьому втрачається фракція меншого розміру, явно присутня у продукті. Чи не було б доцільним використати центрифугу?

7. Результати РФЕС містять дуже важливу інформацію щодо графенвмісних матеріалів, однак природа компоненти 1S вуглецю піку при 283,5 eV, на жаль не інтерпретована в тексті дисертації.

Зауваження до дисертації Р.А. Пантелеймонова не впливають на загальне позитивне враження від роботи, наукову новизну, її практичну цінність та відповідний висновок опонента.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Пантелеймонова Радислава Анатолійовича на тему «Електрохімічні властивості графен-графіт-металоксидних систем» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія». Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 - 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами згідно Постанови Кабінету Міністрів України №341 від 21.03.22), а здобувач Пантелеймонов Радислав Анатолійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 102 «Хімія».

Офіційний опонент:

в.о. зав. кафедри фізичної хімії,
д.х.н., доцент

Підпис П. В. Соколявської
завіряю

Внешній секретар
КПІ ім. Миколи Скорського



Георгій СОКОЛЬСЬКИЙ

В.Холд Валерія Холдівко