

Відгук офіційного опонента

на дисертацію Сергія Володимировича Кулешова на тему «Електрохімічний синтез та електрокаталітичні властивості композитів на основі карбідів вольфраму», подану до спеціалізованої вченої ради Д 26.218.01 в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія

Карбіди вольфраму перспективні для заміни металів платинової групи в якості електрокаталізаторів. Існуючі промислові та лабораторні методи синтезу карбідів вольфраму мають численні недоліки і не дають змоги одержати матеріали з властивостями, необхідними для використання в каталітичних процесах. Альтернативою цим методам може бути високотемпературний електрохімічний синтез з розплавлених сольових середовищ. Розроблення нових реакційних середовищ є суттєвим для синтезу карбідів вольфраму із заданими властивостями, а тому обрану Сергієм Володимировичем Кулешовим тему дослідження слід вважати безумовно **актуальною**. **Оригінальними і новими** у роботі п. Кулешова є суттєве вдосконалення складу електролітичної ванни синтезу та виявлення послідовності перебігу процесів електрохімічного відновлення. **Практична цінність** роботи полягає у випробуванні одержаних матеріалів як електрокаталізаторів у реакції виділення водню. Всі ці свідчення **оригінальності, новизни і практичної цінності** отримані автором **вперше**.

Рецензована робота виконувалась в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України в рамках тем: «Закономірності процесів формування у сольових розплавах нанокompозитів MoO_2 , Fe_2O_3 із вуглецевими D-структурами, а також нанокристалів карбиду вольфраму та їх електрохімічні властивості» (№ державної реєстрації 0115U002807,

2015–2017 рр.); «Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії» (№ державної реєстрації 0118U003438, 2018–2022 рр.).

Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел, 45 рисунків, 9 таблиць та додатків. Основний текст роботи викладено на 119 сторінках. Загальний обсяг роботи становить 156 сторінок. Список цитованих джерел містить 253 найменування.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет роботи, показано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів. У **першому розділі** подано аналіз літературних даних за темою дисертаційної роботи. У **другому розділі** описано матеріали і методики експерименту.

У **третьому розділі** автор подає результати дослідження особливостей електрохімічного синтезу нанорозмірних карбідів вольфраму в іонних розплавах. Зокрема, автором проведено попередній термодинамічний аналіз процесів електрохімічного синтезу, обґрунтовано вибір прекурсорів і склад електрохімічної ванни синтезу, досліджено електрохімічну поведінку прекурсорів, виявлено послідовність перебігу процесів електрохімічного відновлення, знайдено оптимальні умови одержання карбідних фаз, вивчено їх властивості. Суттєвим є висновок про те, що необхідною умовою стабільного одержання карбідів вольфраму є створення у системі надлишкового тиску CO_2 із метою зв'язування у карбонатний комплекс вивільнених під час розряду оксид-іонів, які інгібують катодний процес. Підсумком цих досліджень є рекомендації щодо режимів одержання декількох типів карбідних сполук: композиту WC/C , монофазного карбиду вольфраму WC , гексагонального напівкарбиду вольфраму W_2C і – на платиновому електроді – композитів $\text{W}_x\text{C}_y/\text{Pt}$.

У четвертому розділі проведено порівняльне оцінювання електрокаталітичних властивостей синтезованих композитних матеріалів на основі електролітичного карбїду вольфраму у реакції виділення водню з кислих розчинів. Зокрема, тут виявлено основні чинники каталітичної активності отриманих композитів, серед яких розмір частинок, морфологія поверхні, а також наявність на ній вільного вуглецю. У відповідності з передбаченнями, ґрунтованими на цих чинниках, автором знайдено, що найвищу каталітичну активність у реакції електролітичного виділення водню має композит WC/C.

Зміст дисертації з належною повнотою викладений в опублікованих працях (7 статей у фахових виданнях, тези 11 доповідей на конференціях). Згідно наукометричній базі Scopus, де враховано 2 публікації п. Кулешова, вони цитуються 25 разів, Гірш-фактор 2.

Результати автора, що складають основу дисертації, є **достовірними**. Умови одержання експериментальних даних і наведені експериментальні результати, на погляд опонента, є цілком коректними; фазовий склад отриманих сполук вичерпно охарактеризований кількома взаємодоповнюючими методами. Тому **обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій**, сформульованих здобувачем, не викликає сумніву.

Дисертаційна робота п. Кулешова в цілому справляє дуже приємне враження і може слугувати прикладом послідовного вирішення складної наукової проблеми. Детальний літературний огляд чітко демонструє читачеві існуючі прогалини в синтезі сполук вольфраму; висновки, зроблені з цього огляду, по суті є покроковим планом майбутнього дослідження. У викладі власних результатів автор спочатку робить термодинамічне обґрунтування можливих шляхів вирішення поставленої проблеми, а потім, поступово рухаючись від простого до складного, цілеспрямовано отримує бажані результати, кожен наступний з яких логічно впливає з попереднього.

Навіть у такому досконалому викладі все ж залишаються **питання**, які, на погляд опонента, висвітлено недостатньо чітко. Найбільшу увагу автор приділяє складові продуктів, виділюваних в електрохімічному процесі. Проте хотілося б одержати коментар з приводу природи електрохімічних реакцій, що відбуваються в розплаві.

1. Обговорюючи вольтамперограми, автор не завжди визначає, яким процесам співставні зареєстровані на них піки. Скажімо, чому в процесах перетворень CO_2 пікам анодного окиснення A_1 і A'_1 на рис. 3.7 відповідає лише один пік катодного відновлення K_1 ? Якими реакціями описуються ці процеси?
2. Ускладнюючи систему і вивчаючи перетворення Li_2CO_3 у присутності та за відсутності CO_2 , автор розділяє процеси, властиві для Li_2CO_3 і CO_2 , рис. 3.14. Чому в цій системі, на відміну від згаданих у першому питанні процесів, спостерігається лише один пік анодного окиснення CO_2 ? Яка реакція йому відповідає?
3. Друге питання суттєво пов'язане з використовуваною автором схемою ЕСЕ-процесу, яку запропонував чл.-кор. НАН України В.І. Шаповал зі співр. Доречним був би розгорнутий коментар з приводу доказової бази цієї схеми. Чи завжди двом електрохімічним реакціям відповідають дві хвилі на циклічній вольтамперограмі? Чи вдається розрізнити ці хвилі відсічкою потенціалу між ними? Чи можливе варіювання кількості продуктів на кожній стадії процесу зміною концентрацій компонентів, зв'язуванням одного з компонентів у комплексну чи нерозчинну (осаджувану) сполуку? На мій погляд, на захисті цю схему варто було б вивести на окремий слайд з відповідними поясненнями.

Робота написана гарною мовою. Вперше в багаторічній практиці опонента вона не викликає жодних нарікань з точки зору пунктуації, а кількість помилок у ній вкрай незначна, головним чином, у термінах та влас-

них іменах: ангідрит замість ангідриду (с. 17 і далі), самопоширюючий замість самопоширюваний (с. 17), Брюнер замість Брунауер (с. 19), Халенді замість Галенда (с.19).

Згадані зауваження не впливають на суть роботи та на позитивне враження від неї. Вважаю, що за змістом, актуальністю, новизною і практичним значенням експериментальних і теоретичних результатів, встановлених закономірностей та зроблених узагальнень дисертація Сергія Володимировича Кулешова відповідає існуючим 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 02.00.05 – електрохімія.

Автореферат і опубліковані праці вірно та з необхідною повнотою відображають зміст дисертації.

Директор Міжвідомчого відділення
електрохімічної енергетики НАН України,
доктор хім. наук, ст. наук. співр.



[Handwritten signature]
12.03.21

С.О. Кириллов

Підпис С.О. Кириллова засвідчую:

В.о. вченого секретаря МВЕЕ НАН України
канд. хім. наук

[Handwritten signature]

В.П. Орел