

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Хемій Ольги Михайлівни «Синтез, структура та фізико-хімічні властивості нанокompозитів вуглець / сульфід молібдену, гідроксид нікелю», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Удосконалення методики отримання вуглецевого матеріалу, який служить основою для формування електродів, досягло певної межі, і збільшення відповідних параметрів електрохімічних конденсаторів (ЕК) внаслідок такого вдосконалення не перевищує 1-2 %. Необхідні принципово нові підходи для вирішення проблеми кардинального підвищення ємності таких ЕК. Очевидно, для цього потрібно залучати й інші явища та процеси, відповідальні за накопичення заряду. Реалізація таких механізмів накопичення заряду можлива при залученні до формування електродів матеріалів, які б забезпечили швидкі й оборотні хімічні процеси. Зокрема такими матеріалами можуть бути гідроксид нікелю та сульфід молібдену. Таким чином, перспективним і актуальним є створення нанокompозитів на основі гідроксиду нікелю, сульфиду молібдену і нанопористого вуглецю та формування накопичувальних пристроїв, в яких відбуватимуться швидкі оборотні фарадеївські процеси та формування подвійного електронного шару (ПЕШ) у водних електролітах. Встановлення механізмів, які викликають збільшення питомої ємності даних пристроїв є важливим і актуальним завданням, яке вирішувалось в дисертаційній роботі О.М.Хемій.

Дисертаційна робота О.М.Хемій тісно пов'язана з науковими програмами, планами та темами ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» і виконана на кафедрі матеріалознавства і новітніх технологій цього ДВНЗ.

Об'єктом даного дослідження були явища зміни структури і фізико-хімічних властивостей композитів  $\text{MoS}_2/\text{C}$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$  у результаті гідротермального синтезу, лазерного опромінення та впливу ультразвуку.

Предметом дослідження був взаємозв'язок між умовами отримання і модифікації композитів  $\text{MoS}_2/\text{C}$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$  і фізико-хімічними характеристиками пристроїв накопичення електричної енергії.

Метою даної роботи було встановлення умов синтезу та зміни фізико-хімічних властивостей нанокompозитів, сформованих на основі нанопористого вуглецю / сульфиду молібдену та гідроксиду нікелю, внаслідок лазерного опромінення та ультразвукового диспергування і можливості їх використання в гібридних електрохімічних системах.

Дисертаційна робота носить оригінальний та цілісний характер. В процесі її виконання використовувалися сучасні методи досліджень, зокрема X-променева дифрактометрія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, електронна мікроскопія, Раман

спектроскопія, низькотемпературна порометрія, програмне забезпечення: ZView-2, FullProf, FRA-2, Origin 6.

Серед низки нових оригінальних результатів, отриманих в даній дисертаційній роботі, хотілося б відзначити наступні.

1. Вперше виявлено, що оптимальний вміст вуглецю в композитах на основі гідроксиду нікелю, становить 10 % від загальної маси, а на основі сульфїду молібдену – 70 %, що пов'язано з оптимальним поєднанням ємнісного та фарадеївського характерів накопичення заряду при наявності швидких оборотних фарадеївських процесів, які властиві сульфїду молібдену та гідроксиду нікелю.
2. Вперше встановлено, що питома ємність нанокompозитну  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C, модифікованого ультразвуковим диспергуванням, становить 554 та 472 Ф/г при струмах 5 мА і 10 мА відповідно, а для композиту MoS<sub>2</sub>/C – 262 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с.
3. Показано, що кулонівська ефективність гібридного конденсатора [ $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> УЗ]-[C] досягає 98 % на 250 циклі і практично не змінюється до 500 циклу, тоді як гібридної системи [ $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub>/C УЗ]-[C] вона поступово зростає, досягаючи 99 % на 100 циклі, і не змінюється до 500 циклу.

Дисертаційна робота О.М. Хемій добре апробована. Результати досліджень, представлених в ній, доповідались та обговорювались на низці Міжнародних та Всеукраїнських науково-технічних конференцій, зокрема на таких як XIV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (Івано-Франківськ, Україна, 2013); The international summer school nano technology: from fundamental research to innovations and international research and practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (Львів, Україна, 2014); XV International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2015); Науково-технічна конференція «Мікро – та нанонеоднорідні матеріали: моделі та експеримент» (Львів, Україна, 2015).

Достовірність одержаних в дисертаційній роботі результатів гарантується широким використання цілої низки сучасних добре апробованих експериментальних методик з врахуванням відповідних поправок та можливих експериментальних похибок, порівняння одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів, а також добрим узгодженням одержаних експериментальних результатів з теоретичними моделями.

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 163 сторінках, містить 80 рисунків та 17 таблиць. Бібліографічний список містить 157 наукових джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету й основні завдання дослідження, представлено наукову новизну й практичну цінність результатів.

У першому розділі проаналізовано кристалічну структуру, фізико-хімічні та електрохімічні властивості сульфідів, оксидів та гідроксидів перехідних металів, встановлено причини, які дозволяють підвищити питомі ємності цих матеріалів. Зроблено висновок про необхідність отримання композитів на основі вказаних матеріалів для пристроїв, які б генерували та накопичували енергію нового покоління, а також володіли б відповідною сукупністю фізико-хімічних властивостей, необхідних для їх оптимального функціонування.

У другому розділі описано методику отримання композитів  $\text{MoS}_2/\text{C}$  та  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ , умови лазерного опромінення та ультразвукового диспергування. Структура та фазовий склад композитів досліджено на X-променевому дифрактометрі ДРОН-3. Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) досліджуваних матеріалів збуджувалися випромінюванням  $\text{Ar}^+/\text{Kr}^+$  лазера з довжиною хвилі 488,0 нм і реєструвалися при кімнатній температурі в геометрії зворотного розсіювання за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000. Електрохімічні дослідження проводились на заряд / розрядному стенді «Tionid» гальваностатичним та потенціодинамічним методами. Вимірювання електрохімічного імпедансу проводились на імпедансному спектрометрі Autolab PGSTAT 12/FRA – 2 у діапазоні частот  $10^{-2}$  Гц –  $10^5$  Гц.

В третьому розділі описано дослідження структури та фізико-хімічних властивостей композитів гідроксид нікелю / вуглець та функціонуванню гібридних конденсаторів на їх основі. З використанням термогравіметричного (ТГ) та диференціально-термічного аналізу (ДТА) була досліджена термічна поведінка  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ . При електрохімічному тестуванні електроду на основі  $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$  на циклічних вольтамперограмах спостерігався другий анодний пік при позитивних потенціалах 0,33-0,35 В. На основі отриманих результатів здійснено порівняльний аналіз питомих енергетичних характеристик гібридних конденсаторів на основі гідроксиду нікелю та нанопористого вуглецю.

У четвертому розділі представлені результати досліджень можливості використання електродів на основі композитів сульфід молібдену / вуглець у якості катодних матеріалів у пристроях генерування та накопичення електричної енергії. Для коректного аналізу експериментальної дифрактограми використовувалася модель текстури Марча-Далласа. Виявлено, що основні Раманівські характеристики  $A_{2g}$  і  $E_{2g}^1$  смуг та відношення інтенсивностей смуг  $E_{2g}^1$  до  $A_{2g}$  відповідають об'ємному кристалу  $2\text{H-MoS}_2$ , відхилення яких від характеристик для ідеального кристалу дисульфиду молібдену може бути спричинене наявністю внутрішніх напружень та структурним розупорядкуванням.

В той же час, до дисертації є низка зауважень.

1. Для порівняння електрохімічних властивостей, корисним було б провести гідротермальний синтез при вищих ніж 363 К температурах.
2. Для з'ясування впливу відсоткового вмісту нанопористого вуглецю в композитах нанопористий вуглець / гідроксид нікелю на кінетику електрохімічних процесів, що відбуваються в системі композит-електроліт, варто було б представити таблицю параметрів еквівалентної електричної схеми, що подана в дисертації на рис. 3.26 д, ст. 97.
3. Гібридні конденсатори на основі гідроксиду нікелю / нанопористого вуглецю досягають високої питомої ємності та енергії 319 Ф/г і 113 Вт год/кг. Для порівняння ємнісних та енергетичних параметрів варто було б сформулювати симетричні конденсатори на основі вказаних матеріалів.

В дисертації також зустрічаються окремі граматичні помилки та описки.

Наведені недоліки та зауваження не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Таким чином, дисертаційна робота Хемій О.М. є закінченою науковою роботою, яка містить великий обсяг досліджень, проведених автором. Всі результати дисертації вчасно опубліковані в 7 статтях у фахових наукових виданнях та доповідались на багатьох конференціях. Автореферат дисертації повністю відповідає і висвітлює положення та зміст дисертаційної роботи.

На мій погляд, за своєю актуальністю, новизною отриманих результатів та практичною значимістю дисертаційна робота О.М. Хемій повністю задовольняє вимогам пунктів 11 та 12 «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.08.2013, а її автор Хемій Ольга Михайлівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент, завідувач відділу №9  
Інституту хімії поверхні ім О.О. Чуйка НАН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник



О.Ю.Семчук

Підпис доктора фіз.-мат наук О.Ю. Семчука засвідчую.  
Вчений секретар ІХІ НАН України,  
канд. хім. наук



А.М. Дашук

Прикарпатський національний університет ім. Василя Стуса  
Відділ № 03.02-01/01  
20 01 14