

## Відгук

### офіційного опонента

доктора фізико-математичних наук,

професора Яремія Івана Петровича

на дисертацію **Мізілевської Марини Григорівни «Синтез, структура**

**та електрохімічні властивості нанодисперсного композиту анатаз / брукіт»,**

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

### Актуальність теми дослідження

Пріоритетним завданням прикладної фізики на сьогодні є розробка нових та вдосконалення існуючих пристроїв індивідуального енергозабезпечення. Велика увага приділяється розробці гальванічних елементів, серед яких на першому місці знаходяться літєві джерела струму (ЛДС). При цьому вирішується комплекс науково-технічних завдань, метою яких є створення ефективних, екологічно безпечних, дешевих з точки зору технології виробництва систем. Пошуки шляхів підвищення питомих енергетичних характеристик ЛДС зумовлені, в першу чергу, ростом впродовж останнього десятиліття вимог техніки та електроніки, які вже не задовольняють питомі енергетичні характеристики свинцево-кислотних (30–60 Вт·год/кг) чи нікель-кадмієвих (50–70 Вт·год/кг) гальванічних джерел енергії. Підвищення енергоємності ЛДС можливе тільки за наявності нових технологічних рішень, що базуються на комплексних дослідженнях взаємовпливу всіх компонент електрохімічної системи. Ключові позиції при цьому зберігає пошук можливостей застосування нових функціональних матеріалів, фізико-хімічні властивості яких оптимізовані для ефективної роботи в якості компонента електрохімічної системи. До таких матеріалів можна віднести і діоксид титану, який розглядається як перспективний електродний матеріал для літійових джерел електричної енергії. Хоча гальванічні елементи Li | TiO<sub>2</sub> досліджувались досить давно, вони не продемонстрували суттєвих переваг в енергетичній спроможності при порівнянні з іншими первинними електрохімічними джерелами струму. Однак, зараз проявляється великий інтерес щодо дослідження властивостей нанокристалічних поліморфних модифікацій TiO<sub>2</sub>, здатних інтеркалювати і деінтеркалювати літій при використанні їх у якості електродних матеріалів для акумуляторів.

На ряду з цим, майбутні технології очищення навколишнього середовища, також передбачають використання TiO<sub>2</sub> як фотокаталізатора, що здатний утилізувати органічні забруднювачі із води, повітря та інших середовищ за рахунок утворення вільних ОН-радикалів впродовж реакції перетворення. Ті чи інші властивості діоксиду титану залежать від його структурно-морфологічних особливостей та хімічних різновидностей. Це, в свою чергу, залежить від технологічних умов синтезу та поверхневих модифікацій матеріалу. Перспектива вдосконалення багатьох функціональних матеріалів та пристроїв на основі більш глибокого розуміння електронної структури і, особливо, властивостей поверхні наночастинок діоксиду титану зумовлює постійний інтерес дослідників з різних галузей науки. Тому, встановлення загальних закономірностей впливу умов синтезу на структурні, морфологічні і фотокаталітичні властивості нанодисперсних композитів на основі різних поліморфних модифікацій TiO<sub>2</sub>, в тому числі анатаз / брукіт, та апробація цих матеріалів в якості основи електродної композиції ЛДС є актуальною задачею, на

розв'язання якої спрямована дисертаційна робота Мізілевської Марини Григорівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного композиту анатаз / брукіт». Актуальність досліджень також підтверджується тим, що тема дисертації безпосередньо пов'язана із науковою тематикою програми досліджень НАН України та проекту фонду CRDF Global.

### **Структура та зміст дисертаційної роботи**

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів.

У *першому розділі* представлено загальний стан досліджуваної теми. Розглянуто кристалічну та електронну структури, оптичні та фотокаталітичні властивості поліморфних модифікацій діоксиду титану. Значну увагу приділено аналізу й систематизації інформації особливостей застосування гідротермального методу отримання нанодисперсного діоксиду титану та узагальненню літературних даних про вплив умов синтезу на структурні й морфологічні характеристики ультрадисперсного  $\text{TiO}_2$ . Автором зроблено акцент на висвітлення проблематики застосування поліморфних модифікацій діоксиду титану в якості електродного матеріалу електрохімічних джерел струму. Матеріали цього розділу свідчать про добру підготовку та обізнаність дисертанта з тематикою досліджень, вміння критично оцінювати попередні дослідження та зосередитись на проблемах.

У *другому розділі* детально описано процедури синтезу систем дослідних зразків композитних наноматеріалів на основі діоксиду титану, з використанням в якості титанвмісного прекурсору тетрабутоксиду титану  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  в лужному та кислому реакційних середовищах. Розглянуто особливості експериментальних досліджень структурних, морфологічних, оптичних, фотокаталітичних та електрохімічних характеристик синтезованих матеріалів з застосуванням методів X-променевої дифрактометрії, трансмісійної електронної мікроскопії, термогравіметричного аналізу, оптичної спектроскопії.

В *третьому розділі* здійснено аналіз структурно-фазових та морфологічних характеристик отриманих матеріалів як функції умов синтезу та термообробки. Показано, що навіть короткочасна гідротермальна обробка дозволяє отримати висококристалічні термодинамічно стабільні композитні матеріали анатаз / брукіт, розміри кристалітів яких залишаються стабільними в процесі відпалу до моменту появи рутилу. Додаткове використання методу адсорбційної порометрії дало змогу визначити морфологічні характеристики отриманих систем матеріалів та простежити динаміку їх зміни від температури відпалу та молярної концентрації хлориду натрію в реакційному розчині. При цьому вдаль застосування взаємодоповнюючих методів досліджень дозволили дисертантці побудувати модель нуклеації поліморфів діоксиду титану в присутності іонів  $\text{Na}^+$ , яка визначає умови формування фаз брукіту та анатазу з контрольованими розмірами частинок, що дозволяє керувати фазовим складом та морфологією матеріалу. Так, присутність іонів  $\text{Na}^+$  перешкоджатиме процесу ущільнення шаруватої структури матеріалу та формування фази анатазу і стабілізуватиме фазу брукіту. Показано та проаналізовано взаємозв'язки фазово-морфологічних параметрів досліджуваних систем з їх оптичними характеристиками. Зокрема на оптичних спектрах поглинання

спостерігається чіткий зсув максимуму поглинання в довгохвильову область для матеріалів з ростом температури відпалу, що свідчить про зменшення ширини забороненої зони матеріалу. Встановлено наявність непрямих оптичних переходів для фази брукіту та впливу дисперсності анатазу та брукіту на ширину їх забороненої зони.

*Четвертий розділ* містить результати дослідження електрохімічних властивостей нанодисперсних систем на основі діоксиду титану, отриманих різними методами, при їх апробації в якості катодного матеріалу літєвих джерел струму при гальваностатичному розряді та в процесі циклювання. Окрім цього, проаналізовано дані щодо фотокаталітичної активності цих матеріалів у видимому та ультрафіолетовому діапазонах оптичного спектру. Виявлено, що максимальні значення питомої ємності розряду (до 530 А·год/кг) при величині струму 0.1С досягається для композиту анатаз / брукіт (співвідношення фаз 64 : 36, питома площа поверхні 175 м<sup>2</sup>/г). Встановлено кореляцію між величиною питомої ємності макетів літєвих джерел струму та питомої площі поверхні основи катодного матеріалу, що передбачає домінування механізму накопичення іонів літію на міжфазних границях.

Ще одним напрямком роботи був аналіз впливу структурно-морфологічних характеристик на фотокаталітичну активність нанодисперсного діоксиду титану, отриманого методом гідротермального синтезу. Встановлено, що максимальною фотокаталітичною активністю при деструкції барвника метиленовий блакитний володіє матеріал, в якому співвідношення фаз анатазу, брукіту і рутилу становить приблизно 3 : 3 : 4, що зумовлено синергетичним впливом таких факторів як ступінь кристалічності матеріалу, величина питомої площі поверхні та вплив розмірних ефектів на ширину забороненої зони компонент матеріалу. Водночас, фотокаталітична активність композиту брукіт / анатаз (9 : 1) з частинками стержневидної форми на близько 16 % перевищує характеристики еталонного матеріалу Degussa P25, що демонструє конкурентоспроможність матеріалу в порівнянні з комерційними фотокаталізаторами.

Дисертаційну роботу викладено з достатньою повнотою, необхідною кількістю рисунків і таблиць, які її добре ілюструють.

### **Наукова новизна**

До найбільш вагомих нових наукових результатів, отриманих дисертантом та описаних у висновках і науковій новизні, можна віднести наступні:

- Розроблено методику отримання термодинамічно стабільного нанодисперсного композиту анатаз / брукіт, а також встановлено та інтерпретовано умови отримання монофазного брукіту при застосуванні гідротермальної обробки.
- Встановлено, що для нанокompозиту анатаз / брукіт, отриманого гідротермальним методом, внаслідок збільшення лінійних розмірів частинок з ростом температури відпалу матеріалу спостерігається систематична тенденція до зменшення ширини забороненої зони матеріалу композиту з 3,40 до 3,03 eV, при чому для фази брукіту наявні як прямі так і непрямі оптичні переходи.
- Встановлено, що максимальною фотокаталітичною активністю при деструкції барвника метиленовий блакитний володіє матеріал брукіт / анатаз (9 : 1) з частинками стержневидної форми, який на  $\approx 16\%$  перевищує характеристики еталонного каталізатора Degussa P25.

- Встановлено, що максимальні значення питомої ємності розряду (до 530 А·год/кг) при величині струму 0.1С досягається для композиту анатаз / брукіт із співвідношенням фаз 64 : 36 та питомою площею поверхні 175 м<sup>2</sup>/г.

Результати дисертаційної роботи мають **практичне значення** та дозволили встановити технологічні умови отримання нанодисперсного діоксиду титану з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі параметрами. Встановлений вплив структури та морфології нанокompозитів на основі нанодисперсних анатазу та брукіту на кінетику розряду ЛДС з катодами на основі цього матеріалу та фотодеструкцію органічного барвника дозволяє розробити нові типи електрохімічних джерел струму з покращеними енергоємнісними характеристиками та отримати новий ефективний фотокаталізатор. Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій отримання електродних матеріалів для пристроїв накопичення і перетворення енергії та фотокаталізаторів. Отримані в роботі результати можуть бути використані не тільки науковими установами та навчальними закладами, а й експериментальними виробництвами, що займаються вивченням і використанням оксидних нанодисперсних систем.

#### **Достовірність отриманих результатів і зроблених висновків**

Основні наукові положення та висновки дисертації є достатньо обґрунтованими, що забезпечено комплексним характером досліджень, а їх пріоритетність підтверджується публікаціями у авторитетних вітчизняних та міжнародних профільних журналах. Достовірність отриманих результатів також підтверджується використанням сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик і аргументованим залученням відомих наукових уявлень до пояснення ефектів, які спостерігалися в роботі. Зроблені висновки в достатній мірі аргументовані і повністю відповідають поставленій меті дослідження.

Поряд із цікавими з наукової та прикладної точок зору результатами, до роботи є ряд **зауважень та запитань**:

1. З приведених в роботі даних не зрозуміло, яким чином при обчисленні розмірів областей когерентного розсіяння у фазах синтезованих зразків враховувалися дані електронної мікроскопії, згідно яких форма часток не є сферично-симетричною (як відомо, у випадку нанорозмірних часток вони часто складаються з одної області когерентного розсіяння).
2. Необхідно детальніше пояснити зростання питомої площі поверхні при переході від вихідного зразка до відпаленого при 200°C (рис. 2 автореферату), а також вплив процесів, що відбуваються при вказаному відпалі, на електрохімічні та фотокаталітичні властивості матеріалу.
3. В роботі відсутнє пояснення немонотонної залежності величин питомої ємності від температури відпалу зразків.
4. З дисертації не зрозуміло, чим зумовлена квазіперіодичність залежності питомого об'єму пор від їх діаметру.

Вказані недоліки не знижують наукової цінності роботи та не стосуються основних висновків і результатів, що виносяться на захист.

Основні результати дисертації в повному обсязі опубліковано в 9 публікаціях, у тому числі в 5 статтях у фахових наукових журналах, зокрема 3 із них опубліковано у журналах, які внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus. Матеріали дисертаційної роботи доповідалися і апробовані на ряді міжнародних конференцій.

Автореферат дисертації ідентичний за змістом з головними положеннями дисертації та достатньо повно відображає її основні наукові результати.

Таким чином, дисертація Мізілевської М. Г. «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного композиту анатаз/брукіт» є завершеним науковою роботою, зроблені висновки в достатній мірі аргументовані і підтверджуються теоретичними та експериментальними даними. Виходячи з вище наведеного, вважаю, що дисертаційна робота Мізілевської М. Г. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням є завершеною науковою працею в рамках поставлених мети і задач, а отримані в ній результати є новими і науково обґрунтованими. Дисертаційна робота повністю відповідає спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні та задовольняє всім вимогам щодо кандидатських дисертацій, а її автор – Мізілевська Марина Григорівна – заслуговує присвоєння їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук.

#### Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, професор,  
професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій  
ДВНЗ «Прикарпатський національний університет  
імені Василя Стефаника»

  
І. П. Яремко

підпис  ЗАВІРЯЮ  
Місця та дата видачі кодою  
Примітка: кодування здійснюється за допомогою спеціального пристрою



Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
Вх. П. 209 03.02.11/10  
02 09 2010р.