

Відгук
офіційного опонента
кандидата фізико-математичних наук,
доцента Юр'єва Сергія Олексійовича
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

Актуальним завданням прикладного матеріалознавства сьогодні є пошук матеріалів з новими функціональними властивостями адаптованими для практичного застосування в промисловості, енергетиці та екології. Ключові напрямки для вирішення поставлених завдань полягають у апробації наноструктурних матеріалів та вдосконалення експериментальних методів їх отримання. Серед широкого класу перспективних функціональних наноструктурних матеріалів особливу цікавість викликає нанодисперсний діоксид титану, унікальні фізико-хімічні властивості якого відривають можливість підвищення питомих енергетичних характеристик пристроїв індивідуального енергозабезпечення та екологічно безпечного фотокаталітичного очищення водних ресурсів від біологічних об'єктів та забруднюючих токсичних речовин. Проблема створення ефективних, стабільних електрохімічних систем генерації енергії та накопичення енергії, матеріалів, де діючими елементами приладів стають просторово обмежені об'єми речовин, тісно переплетена з електронними станами поверхні та взаємодій у міжфазових межах.

Зважаючи на вищесказане, тематика дисертації Мізілевської Марини Григорівни «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного композиту анатаз / брукіт» поза сумнівом є **актуальною**, оскільки предмет цього експериментального дослідження стало встановлення взаємозв'язків між умовами синтезу та структурними, морфологічними, фотокаталітичними і електрохімічними характеристиками нанокompозитів анатаз / брукіт. Важливо, що матеріалознавчі розробки, що лягли в основу дисертаційної роботи, мають чітке прикладне спрямування – матеріали на основі нанодисперсних поліморфних модифікацій діоксиду титану апробувалися як в якості основи електродної композиції літійєвих джерел струму.

Про актуальність роботи свідчить і те, що робота виконана в рамках діяльності науко-освітнього центру "Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення енергії" (проект UKX 2-9200-IF-08 CRDF/USAID) та при реалізації завдань програми досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій".

До найбільш важливих і нових результатів отриманих в дисертаційній роботі можна віднести:

1. Розроблено методику отримання термодинамічно стабільного нанодисперсного композиту анатаз / брукіт з середнім розміром кристалітів 4-10 нм методом гідролізу тетрабутоксиду титану з подальшою гідротермальною обробкою.
2. Проаналізовано вплив фазово-морфологічних характеристик і особливостей електронної структури компонент ультрадисперсного нанокompозиту

анатаз / брукіт, отриманого гідротермальним методом, на його фотокаталітичну активність.

3. Встановлено та інтерпретовано умови отримання (склад, температура реакційного середовища) монофазного брукіту при застосуванні гідротермальної обробки.
4. Встановлено, що для нанокompозиту анатаз / брукіт, отриманого гідротермальним методом, спостерігається систематична тенденція до зменшення ширини забороненої зони матеріалу композиту з 3,40 до 3,03 eV з ростом температури відпалу матеріалу за умови наявності непрямих оптичних переходів для фази брукіту.
5. Вперше апробовано нанокompозит анатаз / брукіт в якості основи катодної композиції ЛДС та досліджено механізм інтеркаляції іонів літію в катодний матеріал на основі отриманого нанокompозиту.
6. Вперше застосовано терморозширений графіт в якості підкладки для нанесення катодної суміші при конструюванні ЛДС та показано переваги роботи ЛДС з катодом такого типу конструювання.

Розкриття взаємозв'язку між умовами синтезу та структурними і морфологічними характеристиками відкриває шляхи отримання функціональних матеріалів з наперед заданими, оптимізованими для застосування в певній галузі параметрами. Встановлення впливу 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.

Значимість особистого внеску дисертанта у публікаціях зі співавторами полягає у постановці наукових задач та плануванні методів їх вирішення, обґрунтування вибору об'єктів та методів дослідження; формуванні узагальнюючих положень та висновків.

Наукові результати дисертаційного дослідження вчасно опубліковані та викладені у 9 публікаціях, у тому числі в 5 статтях у фахових журналах, зокрема 4 із них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 4 міжнародних конференцій.

Дисертаційна робота Мізілевської М. Г. складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 148 сторінках, містить 68 рисунків та 5 таблиць. Бібліографічний список містить 198 літературних джерел.

У **першому розділі** подано літературний огляд, в якому послідовно викладено та проаналізовано загальний стан досліджуваної проблеми. 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 TiO_2 . Автором зроблено акцент на висвітлення проблематики застосування поліморфних модифікацій діоксиду титану в якості електродного матеріалу електрохімічних джерел

струму. Грунтуючись на цьому аналізі, дисертантка сформулювала мету і задачі роботи, які спрямовані на управління процесами синтезу катодних матеріалів з заданими характеристиками.

Другий розділ дисертації містить детальний опис процедури синтезу систем дослідних зразків композитних наноматеріалів на основі діоксиду титану, з використанням в якості титан-вмісного прекурсорів тетрабутоксиду титану $Ti(OC_4H_9)_4$ в лужному та кислому реакційних середовищах. Розглянуто особливості експериментальних досліджень структурних, морфологічних, оптичних, фотокаталітичних, електрохімічних характеристик синтезованих матеріалів з застосуванням методів рентгенівської 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 короточасна 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 Na^+ , яка визначає умови формування фаз брукіту та анатазу з контрольованими розмірами частинок, що дозволяє керувати фазовим складом та морфологією матеріалу. Так, присутність іонів 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.

В четвертому розділі наведено 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 м²/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.

Здійснено 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.

З огляду на широкий спектр застосованих експериментальних методик та ретельну математичну обробку взаємодоповнюючих даних можна зробити однозначний висновок, що представлені у дисертаційній роботі Мізілевської М. Г. результати є **достовірними**. Інтерпретація отриманих в дисертаційній роботі експериментальних результатів виконувалась комплексно, з залученням загальноновизнаних моделей та з застосуванням спеціалізованих програмних пакетів . Критичний аналіз сукупності вказаних даних дозволив автору переконливо обґрунтувати запропоновані механізми формування нанодисперсного діоксиду титану, забезпечити узгодженість і несуперечливість змісту та висновків основних частин роботи та дисертації в цілому. Отже, можна зробити висновок, що основні результати та висновки дисертаційної роботи Мізілевської М. Г. є **надійними і добре обґрунтованими**.

Однак, до великої кількості визначних результатів, отриманих дисертантом, є ряд зауважень.

1. При аналізі експериментальних дифрактограм наводяться результати обчислення розмірів областей когерентного розсіювання (ОКР) для синтезованих матеріалів. Які межі похибки вказаних розрахунків?
2. В дисертації наводяться результати розподілу пор за розміром лише для одного зразка. Чому не представлені результати для інших зразків?
3. В авторефераті не пояснено, чому при синтезі трьох систем матеріалів з великою кількістю серій зразків, приведені дослідження тестування в якості катоду вторинного джерела тільки для одного зразка, а саме зразка системи В, відпаленого при 200°C.
4. В параграфі 1.3 проведено аналіз й систематизацію літературних даних щодо гідротермального способу отримання нанодисперсного діоксиду титану, проте дисертантом не зроблено висновку за яких умов синтезу можна отримати нанодисперсний композит анатаз / брукіт.
5. В роботі зустрічаються недоліки в оформленні, а саме: в розділі 4 використані не розшифровані позначення зразків А200, А600, В200, В400, В600; присутні стилістичні і граматичні помилки.

Проте, вказані вище недоліки не зменшують наукову і практичну цінність, достовірність отриманих результатів та обґрунтованість основних висновків. Але їх врахування автором було б доцільним при виконанні подальших досліджень у цьому науковому напрямку.

Оцінюючи дисертаційну роботу Мізілевської М. Г. у цілому, слід підкреслити, що вона являє собою ґрунтовну наукову працю, в якій з достатньою повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів - від критичного аналізу значної кількості літературних джерел та опису методів і процедур виконання експерименту аж до детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних і теоретичних результатів та побудови моделей досліджуваних явищ. Отримані результати та з'ясовані механізми електрохімічних процесів, які відбуваються в нанорозмірних системах при інтеркаляції літію, є визначним вкладом дисертанта в розвиток ідей для синтезу наноматеріалів з заданими характеристиками та розробки високосмнісних джерел струму. Дисертація написана виразно і послідовно, при викладенні матеріалу зберігається логічний зв'язок між окремими частинами роботи. Оформлення роботи відповідає нормативам, встановленим відповідними вимогами для кандидатських дисертацій. Текст автореферату не суперечить змісту дисертації і повністю відображає основні наукові результати та положення, викладені в ній.

Заключення. Дисертаційна робота Мізілевської М. Г. «Синтез, структура та електрохімічні властивості нанодисперсного композиту анатаз / брукіт», повністю відповідає вимогам Постанови Кабінету Міністрів України "Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів" № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015 р. п. 11-15), а її автор – Мізілевська Марина Григорівна - заслуговує присвоєння їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент

доцент кафедри загальної фізики
Національного університету "Львівська політехніка"
кандидат фізико-математичних наук



С. О. Юр'єв

Підпис доцента Юр'єва С.О.

"Засвідчую"

Вчений секретар Національного університету

"Львівська політехніка"



Р.Б. Брилинський

01.09. 2016 р.

