

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Шийко Людмили Олександрівни  
**“Синтез, структура та електрохімічні властивості дублетно-ієрархічних матриць вуглець – сульфіди та оксиди металів”**,  
подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

### Актуальність теми

Сьогодні, коли проблема підвищення енерговіддачі одиниці маси та об'єму речовини набуває першочергового значення, задача покращення характеристик відомих систем енергогенерування поряд з пошуком нових стає особливо актуальною. Розвиток електромобілебудування, альтернативної енергетики, вражаючі успіхи наноелектроніки та спінтроніки з особливою гостротою вирізняють глибинні проблеми, які лежать в основі принципових суперечностей між всезростаючими потребами новітніх схмотехнічних рішень та можливостями сучасних традиційних технологій автономних пристроїв генерування, перетворення і накопичення енергії. Сучасними вимогами до відповідних пристроїв є не тільки висока ефективність, але й екологічність та ціна.

Навіть, поверхневий аналіз опублікованих матеріалів показує що створення нових матеріалів і систем, які володітимуть гібридними функціями або принципово новими властивостями – практично єдиний вихід з ситуації. Сьогодні на ринку автономних джерел електричної енергії пануючими є технології серед яких домінуючу роль посідають системи з літійовим (літій-вмісним) анодом та суперконденсатори. Та чи є ці технології новими? Напевне ні, адже основні принципи були закладені ще в 50-60 роках минулого століття базуючись на інтеркаляційному механізмі струмоутворюючих реакцій, покликаною за ідеєю забезпечувати високі питомі енергоємнісні показники. Однак успіхи досягнуті на цьому шляху поки що не можна вважати вражаючими: отриманні значення питомої ємності (для катодних матеріалів елементів, що є на ринку) не перевищують 200 мАгод/г, що становить тільки  $\sim 1/20$  від теоретично можливої по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію.

Стає дедалі очевиднішим, що успіху в суттєвому підвищенні енерговіддачі одиниці маси і об'єму речовини можна добитися докорінним переглядом концептуальних підходів. Насамперед до них можна віднести, наприклад, відмову від дальтонітної природи струмоутворюючих реакцій на користь максималізації впливу домішкової енергетичної топології бертолідних систем, а також перехід до нанорозмірності гетероструктурованих зарядонакопичувальних і енергогенеруючих часток з дублетно-матричною чи ієрархічною архітектурами як способу цілеспрямованого модифікування

електронної будови “матеріалів–господарів” задля принципово суттєвого росту енергоефективності. Саме в них очікується реалізація нових механізмів струмоутворення та накопичення енергії, на основі яких формуватимуться системи генерування і акумулювання електричної енергії нового покоління.

Тому дисертаційна робота Шийко Л. О., яка спрямована на розв’язання цих завдань є, безперечно, актуальною у науковому та прикладному відношеннях.

### Наукова новизна

В дисертаційній роботі Шийко Людмили Олександрівни проведено комплекс важливих експериментальних досліджень закономірностей процесів формування композитів на основі наноструктурованого  $\text{MoS}_2$  і вуглецю, а також вуглецьвмісних композитів, базованих на оксидах перехідних металів, з наперед заданими і відтворюваними структурно-морфологічними властивостями, які забезпечують суттєве підвищення ефективності інтеркаляційного струмоутворення у літій-іонних акумуляторах і гібридних суперконденсаторах. Серед вперше отриманих наукових результатів, як найбільш значимі, я би виділив наступні :

1. Вперше показано, що застосування катіонної поверхнево-активної речовини цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) та мезопористого вуглецю у гідротермальному синтезі  $\text{MoS}_2$  при температурі  $220^\circ\text{C}$  при надлишковому тиску до 2 МПа упродовж 24 годин забезпечує формування сферичних наночастинок з дублетно-ієрархічною архітектурою, в якій між шарами дисульфиду молібдену локалізований аморфний вуглець – продукт трансформації ЦТАБ під час синтезу.

2. Вперше з’ясовано, що заміна катіонної поверхневої речовини на неіонну (третон-Х-100) у гідротермальному синтезі  $\text{MoS}_2$  за вище наведеними режимами викликає зміну морфології синтезованих композитів зі сферичної на губкоподібну, де вуглець не локалізується між шарами, а оточує фрагменти квазідвовимірною 2Н-  $\text{MoS}_2$ .

3. Вперше доведено, що точковий температурний відпал модифікує поверхню та структуру композиту  $\text{TiO}_2(\text{анатаз})/\text{C}$ , що проявляється у формуванні монодисперсної фази рутилу.

4. Вперше встановлено, що у нанокompозитах  $\text{MoS}_2/\text{C}$  зміна оточуючого фрагменти 2Н- $\text{MoS}_2$  положення вуглецю до міжшарової локалізації у 2Н- $\text{MoS}_2$  спричиняє колосальний ріст ємнісної ефективності фарадєєвського  $\text{Li}^+$  - інтеркаляційного струмоутворення.

Фактично, новизна цієї дисертації не вичерпується лише зазначеними “віховими” положеннями. Можна відзначити ще і інші експериментально виявлені і теоретично обгрунтовані явища (наприклад, залежність окислювальної активності нанокompозитів від їх морфології, ущільнення пористої структури темплатного  $\text{MoS}_2$  при відпалі тощо)

### **Достовірність і обґрунтованість наукових результатів,**

отриманих в дисертаційній роботі, базується на:

- використанні сучасних експериментальних методів дослідження, зокрема таких як електронна скануюча та трансмісійна мікроскопія, метод сорбції азоту (низькотемпературна порометрія), рентгеноструктурний аналіз та метод малокутового рентгенівського розсіювання, імпедансна спектроскопія, вольтамперометрія, хронопотенціометрія, раманівська та енергодисперсійна спектроскопія, комп'ютерне моделювання за допомогою прикладних математичних програм;

- кореляції результатів, одержаних незалежними і взаємодоповнювальними методами;

- добрій узгодженості експериментальних даних з моделями, які розроблені автором або є запозичені з літератури. Сформульовані висновки логічно виходять зі змісту дисертаційної роботи і підтверджуються великим обсягом експериментальних даних та відтворюваністю результатів, одержаних на великій кількості зразків, а також теоретичним обґрунтуванням і повним практичним підтвердженням.

Суть висновків, отриманих в результаті виконаних досліджень, дозволяє застосовувати їх як в подальших наукових дослідженнях, так і в промисловому виробництві високоємнісних автономних джерел енергоживлення.

**Практичне значення** отриманих результатів полягає в тому, що отримані наукові знання дають відповідь на важливі питання практичного застосування, а саме:

1. Запропоновані методики гідротермального синтезу нанокompозитів з наперед заданими морфологією і властивостями можуть бути застосовані і для інших видів енергогенеруючих наночасток.

2. Синтезовані за розробленими методиками нанокompозити забезпечують питому ємність  $\sim 2500$  Агод/кг у разі їх використання як катодів літєвих джерел струму 1,5-вольтового класу, що суттєво (більш як у 8 разів) вище ємності ринкових катодних матеріалів.

3. Синтезовані нанокompозити  $\text{MoS}_2/\text{C}$  можуть бути впроваджені у виробництво як ефективні лубриканти.

**Пропозиції щодо використання отриманих результатів.** Одержані практичні результати рекомендуються до подальшого впровадження на підприємствах енергетичної, радіотехнічної, приладобудівної та інших галузей промисловості при модернізації існуючих і проектуванні нових пристроїв автономної енергетики.

### Повнота висвітлення положень дисертації у публікаціях.

Основний зміст дисертаційної роботи достатньо повно викладено у 14 публікаціях, у тому числі в 7 статтях у наукових фахових журналах, 5 з яких - у міжнародних журналах з імпаکت-фактором, що входять до науково-метричної бази SCOPUS, та матеріалах 7 конференцій.

Опубліковані праці дозволяють простежити шлях від постановки задач до алгоритму їх вирішення і отримання та пояснення результатів досліджень. Аналіз змісту дисертації та опублікованих автором робіт свідчить про те, що наукові положення, висновки і рекомендації опубліковані в повному об'ємі та обговорені на міжнародних і вітчизняних науково-практичних конференціях. Таким чином, робота, яка рецензується, достатньо повно проаналізована і позитивно оцінена рядом спеціалістів та науковців як в Україні так і за її межами. Автореферат дисертаційної роботи відповідає її змісту та опублікованим роботам.

Як і кожна наукова робота, розглянута дисертація не позбавлена певних недоліків. Серед них основними є :

1. Огляд літератури в цілому охоплює весь спектр проблем, що розглядаються в дисертації, він дещо переобтяжений подробицями електронної будови дисульфиду молібдену і його трибологічними особливостями, натомість відомості про його застосування в якості міжшарової фази у катодних матеріалах літєвих джерел струму відсутні. Також слід відзначити, що літєві джерела струму винайдені не в 1980 році (ст.35), а раніше – в 1959 році. Також в огляді літератури приведено низка рисунків з англійськими надписами.

2. Другий розділ присвячений методикам отримання і дослідження матеріалів. Вони добре відомі і широко висвітлені, зокрема X-променева дифрактометрія, SAXS і STEM методи та інші (п.ІІ.2 – ІІ.5, ІІ.7, ІІ.10). Більш доцільно було б акцентувати увагу на адаптації відомих, чи розробці нових методик, покликаних розв'язати поставлені задачі дисертації.

3. До недоліків третього розділу, в якому приводяться результати синтезу та дослідження структури нанокмполімерів, я би відніс повторюваність інформації (рис. 3.2 та його опис), а також недостатню обґрунтованість зв'язку радіуса інерції пор ( $R_g$ ) з їх геометричним радіусом.

4. Четвертий розділ присвячений практичному застосуванню синтезованих композитів. Насамперед, висвітлюється його спроможність, як катодного матеріалу літєвих джерел струму. Однак наведена аргументація не є повною, адже не обґрунтований один з основних параметрів – теоретична межа їх енергоємності, яку прийнято аналізувати на основі відомого термодинамічного рівняння Нагельберга – Озуку. Зроблену спробу пояснити другий аспект практичної цінності довільного електродного

матеріалу – потужнісну здатність, на мою думку, бажано було б більш деталізувати. А саме:

- з наведеного рисунка 4.1 спірним є наявність високочастотного насичення значень провідності  $\sigma(\omega)$ ;
- запозичений з цитованих літературних джерел аналіз частотно-температурної залежності зміннострумової провідності повинен бути обґрунтований щодо коректності його застосування до нанокопозитів, оскільки для останніх характерним є помітний вклад як у частотну, так і температурну залежність електропровідності міжзеренних бар'єрів. Необхідний в такому разі аналіз діаграм Найквіста, що дозволяє виділити внутрічастинковий і міжзеренний вклади, не був виконаний (в крайньому разі – не наведений);

5. Висловлюю зауваження і загального характеру. Дисертація добре написана і оформлена, однак зовсім уникнути описок та недоглядів авторові не вдалося. Наприклад, є граматичні помилки, русизми (захват, оборотні) тощо.

Однак наведені зауваження мають частковий характер і не змінюють загальної позитивної оцінки дисертації.

Загалом дисертація написана грамотно, головні її положення розкрито логічно, обґрунтовано та повно. Робота добре ілюстрована графічними залежностями, діаграмами, структурними схемами та таблицями; оформлена акуратно та відповідно до вимог ВАК України. Автореферат дисертації щодо змісту та основних положень відповідає самій дисертації.

#### **Загальний висновок**

1. В дисертації отримані нові наукові результати в галузі розробки нових і покращення функціональних можливостей матеріалів для літєвих джерел струму, електрохімічних конденсаторів, трибологічних цілей.
2. В наукових публікаціях Шийко Л. О. повністю викладені основні результати дисертації.
3. Зміст автореферату ідентичний основним положенням дисертації.
4. Вказані зауваження не мають принципового характеру і не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Загальний науковий рівень дисертації, безумовно, високий. Новизна, достовірність, наукове та практичне значення отриманих результатів не викликають сумнівів.
5. Дисертація є закінченою науковою роботою.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота **Шийко Л. О.** “Синтез, структура та електрохімічні властивості дублетно-ієрархічних матриць вуглець – сульфідні та оксиди металів” є завершеною науково-дослідницькою роботою, в рамках поставленого завдання вона виконана на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів. За рівнем, актуальністю, новизною, об’ємом дисертація відповідає вимогам Постанови КМ України "Про затвердження Порядку присудження наукових ступенів" № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з Постановою КМ України № 656 від 19.08.2015 р, п 11-15), а її автор – **Шийко Людмила Олександрівна** – заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю **01.04.18** – фізика і хімія поверхні.

**ОФІЦІЙНИЙ ОПОНЕНТ:**

доктор технічних наук, професор,  
завідувач кафедри прикладної фізики  
і наноматеріалознавства  
Національного університету  
„Львівська політехніка”



Григорчак Іван Іванович.

Підпис Григорчака І.І. засвідчує:

Вчений секретар  
Національного університету  
„Львівська політехніка”




Брилинський Р.Б.

