

ВІДГУК

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

Актуальність теми. Пошук нових матеріалів, які використовують у електрохімічних джерелах струму в останні роки став визначальним фактором у розвитку фундаментальних та прикладних досліджень фізики, хімії та матеріалознавства. Існуючі на сьогодні методи отримання і модифікації нових функціональних матеріалів для джерел накопичення, зберігання та генерування електричної енергії можна розділити на дві групи: методи, у яких змінюють склад системи, і методи, у яких застосовують різноманітні умови обробки. Видається цікавим поєднання обох методів, оскільки можна здійснити ціленаправлений вплив на структуру та фізико-хімічні властивості матеріалів, однак найкращі можливості останнім часом пов'язують з принципово новим шляхом, а саме зі створенням наноструктурованих композитних матеріалів. Звідси випливає, що дисертаційна робота Шийко Л.О., яка присвячена отриманню систем на основі наноструктурованого MoS_2 , TiO_2 та вуглецю, а також вивченню їх структури та електрохімічних властивостей є **актуальною** і відповідає сучасним завданням фізики нових матеріалів. Актуальність цієї роботи підтверджується також і тим, що вона є складовою досліджень наукових лабораторій кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках проекту «Наноматеріали в пристроях накопичення та генерації електричної енергії» CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) і МОН України (М/130-2009) та науково-дослідної роботи «Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі» (0116U003563) Міністерства освіти і науки України.

Мета роботи передбачала розв'язання низки доволі складних питань, серед яких найважливішим було встановлення закономірностей формування структурно-морфологічних та електричних властивостей нанокомпозитів MoS_2 / вуглець і TiO_2 / вуглець при гідротермальному синтезі. Таким чином, можна стверджувати що в даній дисертаційній роботі вивчається те, що відноситься до ключових проблем фізичного матеріалознавства і представляє інтерес як для фундаментальної так і прикладної науки.

Для досліджень були вибрані цікаві матеріали – нанокомпозити, які містять сульфід молібдену, оксид титану та вуглець і які у своєму поєднанні можуть виявляти цікаві фізико-хімічні ефекти та властивості. Якщо по двох останніх на сьогодні існує значна кількість літературних даних по структурі, фізико-хімічних властивостях та особливостях практичного застосування, то сульфід молібдену ще лише починається інтенсивно досліджуватись.

Структура та зміст дисертаційної роботи. Робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел.

У вступі добре обґрунтовано актуальність теми, чітко сформульовано мету та завдання роботи, вказано об'єкт та предмет дослідження, а також визначено наукову новизну та практичну значимість одержаних результатів.

Перший розділ присвячено опису проблематики, яка на сьогодні існує у вивченні і практичному застосуванні шаруватих дихалькогенідів. Аналізуються літературні дані з найбільш важливих напрямків фізики матеріалів, включаючи кристалічну і електронну структури, а також фізико-хімічні властивості. Розглядається вплив розмірного і квантового розмірного ефектів, а також основні особливості синтезу розглядуваного класу матеріалів. Слід відзначити що в цьому розділі представлені не лише успіхи дослідників у вивченні таких матеріалів, а також і проблеми, які на сьогодні залишаються нерозв'язаними. При цьому особливу увагу звернуто на такі питання нанорозмірних халькогенідів молібдену, які у найбільшій мірі визначають ефективність використання їх у створенні електрохімічних джерел струму. Детально розглянуто також і структуру та властивості іншого досліджуваного матеріалу- діоксиду титану. Не дивлячись на значну кількість розглядуваних результатів з атомної та електронної структури в цьому розділі також звернута увага і на морфологічні особливості будови нанорозмірних фаз та їх зв'язок з тими фізичними параметрами, які найбільше відповідають за експлуатаційні характеристики електрохімічних джерел струму. Хоча і основна увага роботи звернута на використання нанокompозитів на основі халькогеніду молібдену і діоксиду титану в якості електродного матеріалу хімічних джерел струму, в ній також вивчаються і триболочні властивості цих речовин.

В кінці розділу зроблено критичні висновки, серед яких особливо важливим є висновок про обмеженість літературних даних про ієрархічно-впорядковані структури, який і є мотивацією проведених в дисертації досліджень. Загалом перший розділ дисертації вказує на добру обізнаність дисертантки у явищах та процесах, які є важливими у створенні електрохімічних джерел струму.

Другий розділ присвячений методичним питанням дисертаційної роботи і містить опис особливостей синтезу досліджуваних нанокompозитів і головну увагу приділено гідротермальному методу. Детально описано фізико-хімічні основи цього методу і обґрунтовано доцільність його використання для синтезу досліджуваних матеріалів. Розглянуто основні реакції, етапи синтезу, показана важливість кожного з них і приведені основні технологічні вимоги та найоптимальніші параметри процесу.

У цьому розділі проведено короткий опис фізичних основ та експериментальних особливостей низки методів для дослідження структури та фізичних властивостей, які є визначальними при створенні нових електродних матеріалів для хімічних джерел струму. Слід відзначити, що експериментальні дослідження, проведені дисертанткою разом із співавторами є комплексними з використанням значної кількості методик. Серед них такі високоінформативні

експериментальні методи як X-променева дифракція, малокутова X-променева дифракція, скануюча електронна мікроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія та раманівська спектроскопія. З аналізу цього розділу видно, що в роботі зроблено правильний вибір методів синтезу матеріалів так і їх досліджень. Для реалізації цих методів використовувалось сучасне обладнання і застосовувались сучасні методи обробки експериментальної інформації, їх аналізу та інтерпретації.

У *третьому розділі*, який є основним розділом дисертації, подані результати досліджень структури та властивостей нанокompозитів дісиліциду молібдену та вуглецю, а також діоксиду титану та вуглецю. Тут також детально розглянуто особливості їх синтезу та описано можливості контрольованої зміни властивостей шляхом зміни складу композиту, умов та параметрів процесу. При цьому, крім розмірного фактора, особлива увага звернута на морфологічні характеристики, їхні зміни в процесі синтезу та вплив цих змін на властивості отриманих нанокompозитів.

У *другому параграфі* цього розділу представлені цікаві результати вивчення структури досліджуваних нанокompозитів методом X-променевої дифракції. Отримано дифракційні криві для композитів різного складу до і після термічного відпалу. Можна відзначити як позитивний факт те, що дисертантка аналізує дифракційні дані не лише в рамках чисто структурних представлень, а також у взаємозв'язку з особливостями хімічних зв'язків.

В наступних параграфах приведені результати досліджень впливу поверхнево активних речовин на морфологічні характеристики наночастинок композитів, отримано кількісні параметри, що характеризують поруватість їхньої будови та зміну ступеня впорядкованості у кристалічній та аморфній складових. Необхідно відзначити, що сукупний аналіз результатів, отриманих з допомогою різних експериментальних методик, дозволив дисертантці розробити моделі формування нанокompозитів як з частинками дублетно-ієрархічної структури так і для частинок губкоподібної морфології.

Розділ завершується важливими висновками, серед яких особливої уваги заслуговує твердження про доведену результатами проведених досліджень можливість отримання нанокompозитних матеріалів з програмованими властивостями.

У *четвертому розділі* представлені результати досліджень електричних, електрохімічних та трибологічних властивостей нанокompозитів з діоксидом титану, халькогенідом молібдену і вуглецем з різною морфологією та складом. Детально аналізуються такі важливі для практичного застосування характеристики як частотно – температурні залежності електропровідності. Їх аналіз дав змогу встановити механізми провідності, при яких проявляється як квантово-механічне тунелювання носіїв заряду так і відмінні від нього процеси. Особливої уваги заслуговують результати по дослідженню внесеного зовні впливу морфологічних та структурних змін на електрохімічні властивості композиту TiO_2 / C . Зовнішній вплив здійснювався шляхом лазерного опромінювання. Такі дослідження мають не лише велике прикладне

значення, а представляють також значний інтерес і для фізики відкритих систем.

Крім електропровідності в цьому розділі аналізуються такі важливі для практичного використання питання досліджуваних матеріалів як електродів у суперконденсаторах як заряд-розрядні криві та діаграми Найквіста. Це дало змогу встановити у яких наноконкомпозитах домінує ємнісний тип накопичення заряду, а в яких він існує завдяки перенесенню заряду іонами.

Висновки дисертаційної роботи добре відображають основні результати проведених досліджень і в достатній мірі аргументовані. З їх аналізу випливає, що завдання поставлені у меті роботи дисертанткою в основному виконані. Список використаної літератури містить праці відомих дослідників у цій галузі знань, є достатньо повний і відображає розвиток уявлень та розуміння проблем, які супроводжують пошук нових матеріалів для хімічних джерел електричного струму.

Достовірність та ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків підтверджуються не лише публікаціями у фахових виданнях, а також тим, що аналогічні дослідження проведені такими або альтернативними методами іншими дослідниками добре узгоджуються не тільки якісно або за значеннями параметрів, а ще й за інтерпретацією. Крім того, дисертанткою використовувалось декілька експериментальних методик, які взаємно підтверджували результати, отримані з допомогою кожної з них окремо. До цього необхідно додати також виступи дисертанта на конференціях та обговорення результатів в колі провідних спеціалістів цієї галузі.

Коректне застосування сучасних методик досліджень, відтворюваність та відповідність результатів автора з даними інших дослідників дозволяє вважати достатньо обґрунтованими наукові положення, висновки та рекомендації, що виносяться на захист. Особливу увагу автор приділяє дослідженню впливу умов синтезу наноконкомпозитів на їх властивості і встановленню закономірностей формування цих властивостей при різних складах, температурах відпалу та за умов присутності поверхнево-активних речовин.

Наукова новизна. Серед найбільш вагомих наукових результатів, вперше отриманих автором, слід відмітити такі:

- ✓ вперше гідротермальним методом отримано наноконкомпозити MoS_2/C з дублетно-ієрархічним типом впорядкування сферичної морфології за умови чергування шарів дисульфиду молібдену та вуглецю;
- ✓ вперше застосовано мезопористий вуглець в якості темплату при отриманні MoS_2 гідротермальним методом;
- ✓ з'ясовано механізм впливу морфологічних особливостей наноконкомпозитів MoS_2/C на їх електричну провідність;
- ✓ вперше застосовані багат шарові наносфери MoS_2/C з дублетно-ієрархічним впорядкуванням в якості основи електродної композиції літійєвих джерел струму;
- ✓ апробовано наноконкомпозит MoS_2 /мезопористий вуглець в якості електродного матеріалу в гібридних суперконденсаторах;

- ✓ вперше вивчено вплив внесених морфологічних і структурних особливостей на питомі ємнісні характеристики електродів на основі TiO_2/C .

До практично значимих результатів слід віднести наступне:

- ✓ запропоновано методику гідротермального синтезу нанокомпозитів MoS_2/C за участі поверхнево-активних речовин різного типу, яка дозволяє отримання матеріалів з наперед заданою морфологією;
- ✓ виявлено підвищення питомих ємнісних характеристик суперконденсаторів при використанні в якості електродного матеріалу нанокомпозиту MoS_2 / мезопористий вуглець;
- ✓ встановлено можливість застосування нанокомпозитів MoS_2/C різної морфології та ступеня структурного впорядкування у ролі ефективної антифрикційної речовини;
- ✓ виявлено істотне збільшення питомої ємності пристроїв, сформованих на основі композиту з лазерно опроміненим TiO_2 ;
- ✓ встановлено, що композит MoS_2/C є перспективним матеріалом для джерел і накопичувачів електричної енергії.

Зауваження.

1. У другому розділі не вказано якою повинна бути чистота вихідних речовин при синтезі нанокомпозитів. Також бажано щоб при описі використовуваних у роботі експериментальних методик дослідження вказувались величини похибок вимірювання.
2. У третьому розділі сформульовано вираз «...відсотковий вміст аморфності чи кристалічності...», який не є коректний. Мова йде про відсотковий вміст аморфної чи кристалічної фази. Спеціальні методи аналізу даних X-променевої дифракції дають змогу його оцінити, але в роботі цього не зроблено.
3. У третьому розділі з аналізу дифрактограм зроблено припущення про існування X-променево аморфного стану у зразку. Бажано було б детальніше вивчити дане припущення також іншими методами (наприклад з допомогою диференціальної скануючої калориметрії).
4. В роботі є незначні стилістичні та орфографічні помилки, а на деяких підписах до рисунків є англомовні слова.

Висновок. Виходячи з вище наведеного, вважаю, що дисертаційна робота Шийко Л.О. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням є завершеною науковою працею в рамках поставленої задачі, а отримані в ній результати є новими і науково обґрунтованими. Дисертаційну роботу викладено з достатньою повнотою, необхідною кількістю рисунків і таблиць, які її добре ілюструють. Основні результати дисертації в повному обсязі опубліковані в фахових наукових журналах, в тому числі і у фахових журналах, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз та неодноразово доповідалися і апробовані на міжнародних конференціях.

Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій при отриманні електродних матеріалів для пристроїв накопичення та перетворення енергії.

Автореферат дисертації повністю відображає її зміст. Об'єм та оформлення автореферату в цілому відповідають вимогам МОН України.

Заключення. Дисертаційна робота Шийко Л.С. "Синтез, структура та електрохімічні властивості дублетно – ієрархічних матриць вуглець – сульфіди та оксиди металів" повністю 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 присвоєння їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент,
завідувач кафедри фізики металів
фізичного факультету
Львівського національного
університету імені Івана Франка»
доктор фізико-математичних наук,
професор


С. І. Мудрий

Підпис проф. Мудрого С. І. підтверджую

Вчений секретар
ЛНУ ім. Івана Франка


доц. Грабовецька О. С.

