

Голові разової спеціалізованої вченої ради  
доктору фізико-математичних наук,  
професору, завідувачу відділу фізики  
дисперсних систем  
Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова  
НАН України  
Олександр РУДЮ

## **ВІДГУК**

офіційного опонента **Овсієнко Ірини Володимирівни**  
на дисертаційну роботу **Якимчука Миколи Миколайовича**  
**«Вплив наноструктурованого вуглецю на електронні властивості**  
**композитів на основі гідрогенізованого титану»,**  
поданої на здобуття ступеня доктора філософії  
в галузі знань 10 – Природничі науки  
за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали

### **1. Актуальність обраної теми.**

Енергетична галузь є визначальною для економічного зростання та підвищення рівня життя будь-якого суспільства. Ряд найгостріших екологічних проблем (зміна клімату, теплове, хімічне та радіаційне забруднення середовища тощо) також прямо або опосередковано пов'язані з виробництвом або з використанням енергії.

Сьогодні спостерігається тенденція переходу від традиційних невідновлюваних джерел енергії до альтернативних. Значна частка електроенергії виробляється за допомогою фотоелектричних перетворювачів, що працюють на основі прямого перетворення променистої енергії на електричну. Проте використання фотовольтаїки вимагає великих площ під сонячні ферми, а виробництво та утилізація фотовольтаїчних панелей супроводжується значним екологічним забрудненням.

Менший екологічний слід мають залишати теоретично більш потужні прямі термоємійні перетворювачі (ТЕП) теплової енергії. Але їх масове застосування обмежено тим, що традиційно вони працюють за високих температур, які витримують лише тугоплавкі метали. Тому пошук та створення нових композитних матеріалів для альтернативної енергетики, зокрема, дослідження властивостей матеріалів, які забезпечують зменшення робочих температур прямих термоємійних перетворювачів енергії є актуальною задачею як фундаментальної та прикладної фізики, так і сучасних нанотехнологій.

Дисертаційне дослідження Якимчука М. М. виконувалося в рамках науково-дослідницької тематики Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

Таким чином, актуальність досліджень, поданих в дисертації Якимчука М. М., не викликає жодних сумнівів.

Науково-обґрунтований вибір об'єкта та предмета досліджень, використання взаємодоповнюючих методів досліджень дозволив автору одержати достовірні результати, що дають можливість створювати нові композитні матеріали на основі нанокарбону, які можуть бути використані при створенні «холодних» катодів фототермoeмісійних перетворювачів енергії. Тому дисертація Якимчука М. М. повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали в галузі знань 10 Природничі науки.

## **2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.**

Дисертація об'ємом 127 сторінок складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку умовних позначень та скорочень та переліку літературних посилань зі 138 найменувань.

Тема, актуальність дисертаційної роботи, мета та завдання дослідження, наукова новизна та практична цінність отриманих результатів обґрунтовані у **вступі**.

У **першому** розділі наведено огляд літературних джерел, присвячених будові та властивостям вуглецевих наноструктур (ВНС) та композитів, що їх містять. Визначено основні особливості таких композитів та можливості їх застосування в енергетичній галузі. З аналізу літературних джерел зроблено висновки про необхідність досліджень електрофізичних властивостей композитів метал–ВНС з метою їх використання для виготовлення катодів для низькотемпературних фототермoeмісійних перетворювачів (ФТЕП) промислової та теплової енергії.

У **другому розділі** описано об'єкти дослідження та методи їх синтезу, використані методики дослідження структури та електронних властивостей композитів.

**Третій розділ** присвячений дослідженню електрофізичних властивостей вихідних компонент композитів та самих композитів на основі порошку гідрогенізованого титану з додаванням різних видів ВНС. У результаті досліджень встановлено, що порошки гідрогенізованого титану до ( $TiH_x$ ) та після десорбції водню ( $Ti_dH$ ) при додаванні ВНС змінюють електричні та механічні властивості порівняно з вихідними компонентами та їх усередненими властивостями, тобто утворюють нанокompозити. Показано, що після процесу дегідрування найбільше значення питомої електропровідності, а відтак, і максимальний ефект від утворення композиту спостерігаються за концентрації 0,53 мас.% терморозширеного графіту (ТРГ), цей ефект перевищує відповідні максимальні ефекти для композитів з вуглецевими нанотрубками (ВНТ).

**Розділ 4** присвячений дослідженню впливу зовнішніх чинників (тиск, температура) на структуру та електрофізичні властивості отриманих

композитів. Показано, що оброблення пресуванням систем гідрогенізований Ti–ВНТ з перехідними властивостями, що мають місце за відносно малої концентрації (до 3% мас.) ВНТ, сприяє зростанню максимального значення електропровідності у 1,5 рази. Експериментально підтверджено, що утворенню композиту сприяє вагома роль інтерфейсів між його складовими частинами та запропоновано ймовірний механізм їх впливу через перерозподіл між компонентами вільних носіїв заряду. Показано, що короткотермінове нагрівання в діапазоні (280–835) К призводить до суттєвих і необоротних змін структури та електронних властивостей кожної окремої складової композиту Ti + 0,53 мас. % ТРГ, проте у складі композиту його компоненти під час такого нагрівання не демонструють значних необоротних змін в температурній поведінці електропровідності, тобто спостерігається стабілізація електрофізичних властивостей композитного матеріалу за підвищення температури.

В п'ятому розділі досліджуються робота виходу отриманих композитів та можливість використання таких композитів в якості холодних катодів для ФТЕП. Визначено, що композит Ti + 0,53 мас. % ТРГ має меншу роботу виходу порівняно з його вихідними компонентами. Створено катоди з композиту Ti + 0,53 мас. % ТРГ, на яких за температур 170–350°C (у 3–5 разів нижчих за робочі температури традиційних ТЕП з тугоплавких металів), спостерігалися напруга та, вперше, постійний струм у замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів, що є експериментальним підтвердженням можливості створення «холодних» катодів для фототермoeмісійних перетворювачів низькотемпературної енергії, в тому числі концентрованого сонячного світла.

До основних **нових** результатів дисертаційної роботи слід віднести наступні.

1. Механічні суміші порошку гідрогенізованого титану та багатостінних вуглецевих нанотрубок можуть утворювати композити з механічними та електричними властивостями, які суттєво відрізняються від властивостей як вихідних компонент, так і усереднених значень для звичайної суміші.

2. Короткотермінове нагрівання в діапазоні (280–835) К призводить до суттєвих і необоротних змін структури та електронних властивостей кожної окремої складової композиту Ti + 0,53 мас.% ТРГ, проте у складі композиту його компоненти під час такого нагрівання демонструють стабілізацію електрофізичних властивостей композитного матеріалу, яка є результатом одночасної дії багатьох стимульованих підвищеною температурою процесів, а саме, десорбції домішок з ТРГ, розкладу гідриду титану та дифузії гідрогену з відновленням ним оксиду титану на поверхні металевих частинок та швидкого окислення титану під час дослідів на повітрі, переносу зарядів між складовими композиту тощо.

3. Показано, що композит Ti + 0,53 мас. % ТРГ має меншу роботу виходу порівняно з вихідними компонентами, що підтверджує значну перебудову

електронної структури при утворенні композитного матеріалу. Створено катоди з композиту  $Ti + 0,53$  мас. % ТРГ, на яких за температур (170–350)°С, що у 3–5 разів нижчі за робочі температури традиційних ТЕП з тугоплавких металів, спостерігалися напруга та, вперше, постійний струм у замкненому електричному колі без прикладання додаткової зовнішньої різниці потенціалів, що є експериментальним підтвердженням можливості створення «холодних» катодів для фототермоemisійних перетворювачів низькотемпературної енергії, в тому числі концентрованого сонячного світла.

4. Виявлено зміну морфології поверхні досліджуваного композитного катоду під дією концентрованого сонячного випромінювання та спричинених ним значних температур. Поява на поверхні частинок гідрогенізованого  $Ti$  великої кількості нових вуглецевих наноструктур, які утворюють тонкий шар аморфного вуглецю з  $sp^3$ -гібридизованими зв'язками та бурулькоподібні нарости з діаметрами 20–80 нм, як і дифузія гідрогену з об'єму частинок металу до їх модифікованої поверхні, можуть підвищити emisійну ефективність катоду завдяки збільшенню частини його поверхні, що задіяна в роботі завдяки різним механізмам emisії. Показано, що за відсутності цезію emisія не відбувається, як і за температур, що нижчі за температури розкладання солей цезію, які є джерелом останнього у ФТЕП оригінальної конструкції.

**Достовірність наукових результатів і висновків** дисертаційної роботи Якимчука М. М. забезпечується використанням сучасних методів дослідження композитних матеріалів. Зокрема, для досліджень мікроструктури та властивостей матеріалів були використані електронні мікроскопи TESCAN MIRA 3 та JSM 6700, що дозволило здійснити комплексний аналіз матеріалів з врахуванням їх структурно-морфологічних особливостей та хімічного складу. Для досліджень композитних матеріалів також використовувалися методи термічного диференціального аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії за допомогою спектрометру РНІ 5600, резистометричні дослідження при тепловому і механічному навантаженнях.

**Практична цінність** отриманих в дисертаційній роботі Якимчука М. М. результатів полягає в можливості їх використання як наукового підґрунтя для створення «холодних» катодів фототермоemisійних перетворювачів енергії.

**Апробація результатів та повнота викладення в опублікованих працях.** За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 8 наукових статей, з яких 5 статей у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus. Результати дисертаційного дослідження доповідалися на 10 міжнародних конференціях.

Результати дисертаційної роботи відповідають змісту статей, що надруковані у фахових журналах.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних джерел, виконанні основного обсягу експериментальних досліджень, обробці та аналізі експериментальних даних та написанні дисертації.

### 3. Зауваження.

В цілому, робота Якимчука М. М. справляє позитивне враження, проте до роботи можуть бути зроблені наступні зауваження.

1. В дисертації присутнє твердження, що «за температури вище 150<sup>0</sup>С ... утворюється тонкий шар аморфного вуглецю з sp<sup>3</sup>-гібридизованими зв'язками». Однак не пояснено, що мається на увазі: відбувається під дією певних чинників регібридизація атомів карбону, які утворювали графітові шари в ТРГ, чи якийсь інший процес?

2. В роботі згадується анізотропія структури частинок нанокарбонових матеріалів, що досліджуються, але не наведено даних щодо її врахування при дослідженні структури та властивостей порошкових масивів ВНТ та ТРГ та зміни їх орієнтації при стисканні?

3. В дисертації не вказано від яких домішок очищується терморозширений графіт при нагріванні.

4. Яким методом отримані багатостінні вуглецеві нанотрубки, які використовувалися в роботі? Чи досліджувалася структура ВНТ ще, крім наведеного електронно-мікроскопічного зображення?

5. Що мається на увазі, коли вживається словосполучення «масив ВНТ». Зазвичай, в літературі його використовують для позначення орієнтованих ВНТ.

6. В роботі не деталізовано механізм перерозподілу заряду між частинками титану та вуглецевими наноструктурами.

7. Виникає низка питань до оформлення рисунків. Зокрема, чому на рис. 3.3, а не було почато відлік по вісі абсцис зі значення густини, наприклад, 1.2 г/см<sup>3</sup>? Крім того, Частина графіків підписана англійською мовою.

Проте, всі вказані зауваження не стосуються наукової новизни, основних висновків, практичної значущості роботи та носять переважно характер побажань для подальшого розвитку досліджень.

### 4. Загальний висновок.

Дисертаційна робота Якимчука Миколи Миколайовича «Вплив наноструктурованого вуглецю на електронні властивості композитів на основі гідрогенізованого титану» є завершеним і самостійним науковим дослідженням, яке за актуальністю теми, її новизною та обґрунтованістю наукових результатів відповідає вимогам до наукової кваліфікації ступеня доктора філософії, що встановлені «Порядком присудження ступеня доктора

філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою № 44 Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року зі змінами, внесеними згідно з Постановою Кабінету Міністрів України № 341а від 21 березня 2022 року, а Якимчук Микола Миколайович заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент  
доцент кафедри загальної фізики  
фізичного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка  
кандидат фізико-математичних наук, доцент



Ірина ОВСІЄНКО

Підпис Ірини ОВСІЄНКО засвідчую:  
Вчений секретар науково-дослідної частини  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка

Наталія КАРАУЛЬНА

9.01.24

Підпис  
Вчений секретар  
КАРАУЛЬНА Н.В.  
09.01.2024

