

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Качмара Андрія Ігоровича «Механізми накопичення заряду електрохімічними системами на основі нанокомпозитів вуглець/оксиди і сульфідні метали», представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 - фізика і хімія поверхні.

### **1.Актуальність теми.**

Фізико-хімічні процеси, які відбуваються в електрохімічних джерелах електричної енергії вивчаються вже протягом тривалого часу, але на сьогодні вони ще вимагають подальших досліджень для того щоб були сформовані їх загальні закономірності та основні принципи. Особливо це стосується суперконденсаторів і такої їх важливої частини, як межа розділу електроліт/електрод. Процеси, які відбуваються у цій межі залежать від багатьох факторів, але необхідно виділити основні, які визначають основні показники роботи таких пристроїв. В першу чергу експлуатаційні характеристики електрохімічних джерел живлення залежать від електродних матеріалів, обґрунтований пошук яких постійно триває і ґрунтується на глибоких і всесторонніх фізико-хімічних дослідженнях. На сьогодні добре зарекомендував себе нанопоруватий вуглець, але і він перестає задовольняти все зростаючі потреби «малої енергетики». Результати досліджень показали, що перспективними матеріалами можуть бути оксиди та сульфідні перехідних металів, на основі яких можна створити нанокомпозитні системи з необхідним комплексом експлуатаційних характеристик. Крім того, легування вуглецю азотом дає змогу покращити властивості суперконденсаторів завдяки фарадеївським процесам та збільшенні поверхневої гідрофільності. Це дозволяє створювати гібридні енергозберігаючі пристрої, в яких відбувається одночасне накопичення заряду на подвійному електричному шарі та фарадеївських процесах, які мають місце завдяки осадженню на поверхні вуглецевого матеріалу оксидів чи сульфідів перехідних металів. Тут слід відзначити, що з результатів вже проведених досліджень випливає перспективність використання оксидів та сульфідів молібдену, яке і було в центрі уваги даної дисертаційної роботи. Отже, на сьогодні найбільш актуальним є провести комплексне дослідження нанокомпозитних систем нанопористих вуглецевих матеріалів з оксидами чи сульфідами молібдену і застосувати отримані дані для ціле направленої покращення ефективності роботи гібридних суперконденсаторів, що і лягло в основу даної дисертаційної роботи.

### **2. Зміст роботи, ступень обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Здобувачем виконана досить трудомістка експериментальна робота із залученням сучасних технологій синтезу матеріалів та експериментальних методів дослідження

Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел. Загальний обсяг роботи - 204 сторінки. Вона містить 128 рисунків і список використаних джерел із 206 найменувань. Такі параметри роботи є оптимальними для повного і ґрунтовного представлення основних результатів.

Наукові положення добре обґрунтовані, а висновки і рекомендації щодо практичного використання є аргументованими

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, надано дані щодо апробації результатів досліджень та особистого внеску автора.

**Перший розділ** дисертації є оглядовий і містить короткий опис найбільш поширених методик синтезу вуглецевих матеріалів, а також шаруватих оксидів і сульфідів молібдену, які використовуються для виготовлення електродних матеріалів. Важливо відзначити, що автор не обмежується лише цими питаннями, а розглядає також і атомну і електронну структури у взаємозв'язку з фізичними процесами, що відбуваються при накопиченні заряду електрохімічними системами. Особливу увагу звернуто на фізико-хімічні основи роботи суперконденсаторів і ролі подвійного електричного шару у накопиченні заряду. Розглядається не лише розвиток фізичних представлень про цей шар розпочинаючи від робіт Гельмгольца і також і найновіші сучасні інтерпретації. Детально розглянуто механізм накопичення заряду і моделі подвійного електричного шару. Відзначено, що модельний підхід на даний час є одним з найефективніших і тому його необхідно розвивати і надалі.

У цьому розділі автор аналізує також інші важливі для суперконденсаторів явища та процеси і перш за все такі як фарадеївські механізми накопичення заряду, різні типи окисно-відновних механізмів, інтеркаляційну псевдоємність та інші. Досить детально розглянуто гібридні електрохімічні конденсатори та відомі на сьогодні механізми накопичення заряду у подвійному електричному шарі. Обгрунтовано доцільність використання поруватої структури для збільшення ємності суперконденсатора. Передостанній параграф цього розділу є найбільший за обсягом і містить опис структури та фізико-хімічних характеристик нанодисперсних оксидів та сульфідів металів, серед яких основну увагу зосереджено на сульфіді та оксиді молібдену і важливо відзначити, що автором обгрунтована доцільність використання таких матеріалів завдяки високій хімічній стабільності порівняно з іншими матеріалами та низькому електричному опору.

Розділ завершується висновками серед яких особливої уваги заслуговує заключення про необхідність використання наноструктурованих оксидів та сульфідів молібдена для збільшення густини ємності та густини енергії суперконденсатора.

У другому розділі дисертаційної роботи описано методику синтезу композитів оксиду та силіциду молібдену з вуглецевим матеріалом та методичні особливості експериментальних досліджень. Слід відзначити освоєну автором методику синтезу оксиду графену та відновленого оксиду графену. З аналізу цього розділу видно що автор для отримання повної і достовірної інформації про досліджувані матеріали використав декілька сучасних методів: X-променеву дифракцію, скануючи електронну мікроскопію, енергодисперсійну X-променевою спектроскопію, метод порометрії та інші. Важливо відзначити, що крім основних методик дослідження автор досить ретельно проводить додаткові технологічні процедури, як наприклад, очищення поверхні зразка перед дослідженням.

У цьому розділі детально описано теоретичні основи методу X-променевої дифракції і його можливості для вивчення структури досліджуваних матеріалів, а також метод імпедансної спектроскопії, який використовувався для вивчення впливу пор на ємнісні характеристики матеріалу. В роботі ґрунтовно аналізуються процеси, пов'язані з протіканням електрохімічних реакцій, а також фізико-хімічні явища, які відбуваються на межі електрод-приповерхневий шар.

Даний розділ відображає основні методичні проблеми, які доводилось розв'язувати дисертанту щоб досягнути поставленої мети. Це стосується вимог до електродів електрохімічних конденсаторів, серед яких найбільш важливо узгодити два параметри, які суперечать один одному: підвищення ефективної площі електродів з одного боку і одночасне збільшення їх електропровідності. Це протиріччя і спонукало автора до пошуку матеріалу електрода на основі наноструктурованих композитних матеріалів.

Розділ завершується висновками, які добре відображають правильність вибору методик синтезу електродних матеріалів, контроль кожного з етапів використовуваних методик та технологій, та експериментальних методів дослідження.

У третьому розділі розпочинається виклад основного матеріалу дисертаційної роботи, а саме вивченню морфології та електрохімічних властивостей мезопористого вуглецю з введеними в нього домішками нітрогену. Для кращого розуміння процесів синтезу мезопористих карбонів тут поєднується аналіз параметрів синтезу з результатами тестування отриманих зразків. Цінну інформацію автор отримує з аналізу отриманих ним ізотерм адсорбції-десорбції вуглецевих матеріалів, з яких він також розраховує розподіл пор за розмірами. Зроблено важливий висновок, що значне збільшення питомої площі поверхні спостерігається тільки для зразків, в які додавалась азотна кислота, а ультразвукова модифікація забезпечувала лише розширення діапазону розподілів мікро- та мезопор. Значний об'єм експериментів присвячено такому технологічному процесу як лужна активація, використання якої спричинило різке зростання величини питомої площі поверхні. Також встановлено, що використання ультразвукової обробки додатково збільшує цей параметр.

Хоча об'єм експериментального матеріалу у даному розділі є достатньо великий дисертант все таки зумів виділити основні результати, які відображені у ґрунтовних висновках. Важливим висновком розділу є те, що отримана можливість прогнозовано змінювати загальну ємність мікропористого вуглецю шляхом контролю площі поверхні і частки мікропор.

Четвертий розділ дисертаційної роботи є заключний і містить результати досліджень структури та фізико-хімічних властивостей нанокompatитів сульфїду та оксиду молїбдену. Структурні дослідження виявили складну дифрактограму, яка свідчить про існування аморфних і полікристалічних фаз. Крім якісного аналізу визначено і кількісні параметри, а саме середні розміри мікрообластей когерентного розсіяння, які часто вважають великими кластерами. Важливо відзначити, що для підтвердження даних X-променевого аналізу автор використовує також і метод сканувальної електронної мікроскопії, які крім того надали і додаткову інформацію про існування вуглецевих агломератів.

Значне місце цього розділу займають результати вимірювання питомої провідності та їх інтерпретація. Встановлено механізм перколяційної провідності на постійному струмі для оксиду молїбдену, що вказує на перескокові міграцію електронів, тоді як провідність у змінному електричному полі передбачає релаксаційний характер електронного переносу.

Заслуговує уваги запропонована в роботі модель формування нанокompatиту вуглецевого матеріалу з оксидом молїбдену при гідротермальному синтезі й імовірні шляхи електронного переносу в композиті.

Висновки даного розділу відображають глибокий аналіз отриманих результатів та вказують на рекомендації щодо оптимальних параметрів отримання композитів вуглецевого матеріалу з оксидами і сульфїдами молїбдену для досягнення найкращих експлуатаційних параметрів суперконденсаторів.

Загальні висновки за результатами дисертаційної роботи відображають одержані автором результати, розкривають її наукову та практичну значимість.

Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, слід відмітити наступні.

1. З'ясований механізм впливу морфологічних особливостей нанокompatитів оксиду та сульфїду молїбдену з вуглецевим матеріалом на їх питому електропровідність та питому ємнісні характеристики.

2. Вперше застосовано мезопористий вуглець, легований азотом у якості темплату при отриманні композитів оксиду та сульфїду молібдену з вуглецевим матеріалом гідротермальним методом.

### **3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Достовірність експериментальних результатів визначається сучасними методами експериментальних досліджень – X-променева дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпеданс на спектроскопія та інші. Для всіх цих методів оцінювалась похибки вимірювання і вишукувалися шляхи підвищення точності отриманих даних. Процедури розрахунків були достатньо фізично обгрунтовані і використовували добре апробовані математичні методи.

### **4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.**

Основні результати дисертаційної роботи та сформульовані в ній висновки висвітлені у 9 наукових працях (5 статей у фахових наукових виданнях, 4 з яких належать до наукометричної бази даних Scopus та 4 тези доповідей конференцій). Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

### **5. Рекомендації по використанню результатів дисертації**

Запропоновані в роботі матеріали можуть використовуватись в пристроях накопичення електричної енергії. Макети гібридних конденсаторів на основі досліджуваних матеріалів відповідають світовим аналогам.

### **6. Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату**

- У другому розділі надто детально описано деякі питання, які викладені в підручниках (наприклад, розсіяння X-променів атомами кристалічної ґратки, принцип роботи скануючого електронного мікроскопа), а недостатньо звернуто увагу на методичні особливості експериментальних вимірювань (аналіз похибок і шляхи підвищення точності вимірювань).

- При оцінці розмірів структурних одиниць з даних X-променевої дифрактометрії не враховується те, що у малих частинках можуть існувати значні мікронапруження, які впливатимуть на результати такої оцінки.

- В експериментальних зіставленнях питомої ємності електрохімічних систем, сформованих на основі досліджуваних композитів, використовувався водний електроліт (30 % водний розчин КОН). Було б доцільно провести такі виміри в апротонному електроліті, оскільки питома енергія в цьому випадку, навіть при меншій питомій ємності, є, як правило, більшою ( $E = \frac{cU^2}{2}$ ), так як напруга в цьому випадку становить 3 і навіть 6 В і це б підсилило висновки роботи.

- Питома поверхня нанопористого вуглецю набагато більша (400-600 м<sup>2</sup>/г), ніж питома поверхня rGO, а саме питома поверхня відповідає за ємність ПЕШ. Тому варто було б обгрунтувати вибір rGO, які переваги його вибору.

### Висновок

Наведені вище зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер дисертаційної роботи, не зменшують у цілому її високої оцінки. Дисертація є завершеним науковим дослідженням і містить результати, які є важливими для фізики твердого тіла. Вирішені в дисертації наукові задачі, обсяг достовірного експериментального матеріалу, рівень інтерпретації результатів, обґрунтованість наукових положень та практичних рекомендацій відповідають вимогам до кандидатських дисертацій. Матеріали роботи досить повно відображені у провідних фахових наукових журналах, обговорювались на конференціях високого рангу та відомі спеціалістам. Автореферат адекватно відображає зміст дисертації і наукових праць, зазначених у посиланнях. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Качмара Андрія Ігоровича «Механізми накопичення заряду електрохімічними системами на основі нанокompatитів вуглець/оксиди і сульфід металів» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 569 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Завідувач кафедри фізики металів  
фізичного факультету  
Львівського національного  
університету імені Івана Франка  
доктор фіз.-мат. наук  
професор



Мудрий С. І.

Підпис проф. Мудрого С. І. підтверджую  
Вчений секретар  
Львівського національного  
університету імені Івана Франка  
доцент



Грабошевська О. С.

