

ВІДЗИВ

офіційного оповіщення на дисертаційну роботу

Лісовського Романа Петровича

“Синтез та фізико-хімічні властивості електродних матеріалів
для гібридних електрохімічних систем”.

представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора фізико-
математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Серед накопичувачів електричної енергії в останні роки важливе місце посідають електрохімічні конденсатори (ЕК), електроди яких виготовлені з матеріалів, що мають велику (більшу за 600-700 м²/г) питому площу поверхні. Для створення ЕК визначальною є енергетика і кінетика електродних процесів, які відбуваються в зоні між електродами в пристроях, що працюють за принципом заряду-розряду подвійного електричного шару (ПЕШ). Такі конденсатори мають свої переваги та недоліки. Зокрема, збільшити робочий діапазон напруг і, в свою чергу, питому енергоємність використовуючи тільки механізми ПЕШ для накопичення заряду в подібних пристроях не видається можливим. Одним із шляхів подолання цієї проблеми є створення гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК), яка є батарейно-конденсаторною електрохімічною системою, і власне з якими й пов'язують значне підвищення енерго-потужнісних характеристик пристроїв автономної енергетики. Успішне вирішення цієї задачі вимагає розуміння механізмів псевдоємнісного і електростатичного акумулювання електричної енергії у структурах зі слабозв'язаною літєвою підґраткою та за участі поверхні вуглецевих матеріалів. На цьому етапі досліджень важливою постає також проблема сумісного функціонування такої системи.

Зважаючи на те, що на сьогоднішній день згадані аспекти проблеми для ГЕК вивчені недостатньо, то дисертаційна робота Лісовського Р.П. яка присвячена комплексному визначенню механізмів процесів, що відбуваються в ГЕК при експлуатації, та з'ясуванню впливу на ці процеси структури та складу вуглецевих матеріалів і літєвих шпінельних структур на процеси ємнісного та псевдоємнісного накопичення електричної енергії, дослідженню умов їх сумісного функціонування, встановленню кінетичних закономірностей процесів, перебіг яких забезпечує високі питомі енергоємнісні параметри ГЕК, безсумнівно є актуальною.

Актуальність дисертації підтверджується виконанням її в рамках досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, зокрема: “Фізико-хімічні процеси в псевдоємнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю”, “Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної енергії”, “Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі”, а також за підтримки міжнародного проекту “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії” CRDF/USAID.

Основний зміст дисертації висвітлений в 55 наукових працях, у тому числі 28 статтях у наукових фахових журналах, 12 з яких – у міжнародних журналах з імпакт-фактором, які внесено до реєстру міжнародної бази Scopus.



NOB 795933

Увага! Бланк містить багатоступеневий захист від підроблення

МІНІСТЕРСТВО ЮСТИЦІЇ УКРАЇНИ

Результати дисертації доповідалися та обговорювалися на міжнародних та Всеукраїнських конференціях, зокрема: International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering: OMEE (2014, 2017), International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials, NANO-2014", 8-th international conference "Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials", Ukrainian-German Symposiums on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology. Наукові положення, висновки і рекомендації опубліковані в повному об'ємі та обговорені на конференціях. Автореферат дисертації відповідає її змісту та опублікованим роботам.

Зміст роботи. Дисертація Лісовського Р.П. складається з вступної частини та семи розділів, які закінчуються загальними висновками, та списку використаних літературних джерел.

Перший розділ присвячено опису принципу роботи ГЕК, наведено їх класифікацію залежно від механізму накопичення електричного заряду. Детально розглянуто механізми псевдоємнісного накопичення заряду та наведено різні моделі подвійного електричного шару. Представлено переваги та недоліки водних і апротонних електролітів, які використовуються при виготовленні ГЕК. Описано основні енергетичні параметри ГЕК та методики їх визначення. Наведено сфери застосування ГЕК та їх переваги над іншими пристроями накопичення заряду. Загалом, перший розділ охоплює весь спектр досліджень від отримання вуглецевих матеріалів, аналізу використання різноманітних матеріалів в якості неполярзованого електрода до їх використання як електродного матеріалу гібридних електрохімічних конденсаторів.

У другому та третьому розділах дисертації описано способи отримання пористих активованих вуглецевих матеріалів з сировини органічного походження різної внутрішньої структури, представлено методики їх активації як за допомогою термічного окислення, так і з використанням хімічної модифікації ортофосфорною кислотою. Взаємодоповнюючими методами проведено моделювання пористої структури отриманих ВМ та визначено її основні параметри. Показано, що змінюючи температуру карбонізації вихідної сировини, температурного та часового режимів окислення можна отримати ВМ з величиною питомої площі поверхні $\sim 600-700 \text{ м}^2/\text{г}$ та мезопорами, які становлять $\sim 50-70 \%$ загальної кількості пор. Для серії кислотноактивованих ВМ, встановлено, що змінюючи відношення маси ортофосфорної кислоти до маси вихідної сировини, можна контролювати питому площу поверхні в діапазоні $750-2000 \text{ м}^2/\text{г}$, а також отримати мезопористі вуглецеві матеріали з вкладом мезопор в загальний об'єм пор до 85% . Досліджено електрохімічну поведінку систем вуглецевий матеріал/електроліт. Проведено моделювання структури пор ВМ та процесів накопичення заряду в даних системах. Отримано інформацію про кінетику утворення подвійного електричного шару та величину питомої ємності ВМ в залежності від виду йонів електроліту. На основі отриманих вуглецевих матеріалів сформовані макети симетричних електрохімічних конденсаторів. Використання потенціодинамічного методу дозволило обчислити вклад ємності ПЕШ в загальну ємність пристроїв у водному електроліті.

Так, максимальний вклад питомої ємності ПЕШ в загальну ємність складає від 60 до 85% залежно від використовуваного ВМ, а максимум питомої ємності складає $113-125 \text{ Ф/г}$ при максимальній зарядній напрузі 1 В , яка обмежується електрохімічною стабільністю електроліту.

У четвертому та п'ятому розділах представлений детальний аналіз структури, морфології та електропродовжності синтезованої керамічним та золь-гель методами заміщеної літієм та залізом літій-марганцевої шпінелі. Встановлено, що для літійзаміщеної шпінелі відпал при температурі 1473 К призводить до формування однофазної шпінелі. З'ясовано, що ріст ступеня заміщення призводить до зменшення сталої ґратки за рахунок зменшення концентрації йонів марганцю з великим йонним радіусом та збільшення концентрації йонів літію, йонний радіус яких є меншим. Обчислена з вольтамперних залежностей максимальна питома ємність матеріалу $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ становить 46 мА год/г при швидкості сканування 0,5 мВ/с. Обчислена ж питома ємність для цього матеріалу з гальваностатичних кривих рівна 39 мА год/г при густині заряд/розрядного струму 25 мА/см², що добре корелюється з даними потенціодинамічних досліджень. Також, з'ясована залежність структурно-морфологічних характеристик від умов синтезу та вмісту заліза для складних літій-марганцевих оксидів. Встановлено, що в результаті підвищення рН середовища змінюється морфологія синтезованих матеріалів, а саме: зменшуються розміри агломератів, в той час зростають розміри зерен. З'ясовано, що із зростанням температури відпалу для всіх значень рН середовища значення питомої площі поверхні синтезованих матеріалів зменшується.

Шостий та сьомий розділи присвячені апробації отриманих матеріалів як електродів макетів ГЕК системи ВМ/літійвмісний водний електроліт/літій-марганцева шпінель. Встановлено, що отримані питомі параметри ГЕК зумовлені процесом інтеркаляції літію в структуру матеріалу фарадеївського електрода. Обчислені значення коефіцієнта дифузії та з'ясовано, що максимальне його значення спостерігається для макету ГЕК з електролітом на основі сульфату літію. Проведено тестування макетів ГЕК в умовах різних заряд-розрядних струмів. Питома ємність макетів ГЕК залежно від використовуваного матеріалу електродів знаходить в діапазоні 13-40 мА год/г, вклад ємності ПЕШ в загальну ємність знаходить на рівні ~60%. Сформовано лабораторні зразки ГЕК в макетах типорозміром "2016" з характеристиками: питома ємність пристрою – 15 мА год/г, питома енергія – 18 Вт год/кг, питома потужність – 78 Вт/кг.

Проте, до дисертації є низка зауважень:

1. Літературний огляд дещо перевантажений подробицями інформації з роз'яснення деяких відомих положень електрохімії, наприклад, про утворення позитивного електричного шару (які, до речі, в подальшому не використовуються).

2. Автором в достатній мірі проаналізовано пористість отриманих вуглецевих матеріалів методом низькотемпературної адсорбції азоту, в той же час, метод малокутового X-променевого аналізу був застосований тільки для зразків однієї серії.

3. Для отриманих вуглецевих матеріалів, вихідною сировиною (ВС) яких служила костра коноплі, співвідношення між концентрацією активатора та масою ВС змінювалась з певним кроком. Поряд з цим, при використанні ВС кавава гуща вибір співвідношення між активатором та ВС є не в достатній мірі описаний.

4. При тестуваннях макетів гібридних електрохімічних конденсаторів автор використовує різні розмірності густини струму мА/см² та 1-3 С, що створює незручності при порівнянні енергетичних характеристик конденсаторних систем при різних робочих струмах.



NOB 795934

Увага! Бланк містить багатоступеневий захист від підроблення

5. Можливі похибки вимірювань вказані тільки при моделюванні імпедансних спектрів. Для більшості інших результатів оцінка величини відносних похибок не зроблена.

Проте, перераховані зауваження не применшують високої позитивної оцінки дисертаційного дослідження Лісовського Р.П. У цілому слід відмітити, що дисертація Лісовського Романа Петровича являє собою завершену ґрунтовну експериментальну 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 і до детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних результатів та побудови моделей досліджуваних процесів. Дисертація написана послідовно, при викладі матеріалу зберігається логічний зв'язок між окремими частинами роботи.

Вважаю, що за актуальністю теми, об'ємом, науковою новизною, теоретичним та практичним значенням результатів дисертація "Синтез та фізико-хімічні властивості електродних матеріалів для гібридних електрохімічних систем" відповідає всім вимогам МОН України до дисертаційних робіт, п 10-15 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з Постановою КМ України № 656 від 19.08.2015 р.), а її автор, – Лісовський Роман Петрович, заслуговує на присвоєння йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Доктор фізико-математичних наук,
професор, Лауреат державної премії України в
галузі науки і техніки Г.П. Брехаря.

Двадцять дев'ятого листопада дві тисячі дев'ятнадцятого року

ПІДПИС _____

Місто Київ, Україна двадцять дев'ятого листопада дві тисячі дев'ятнадцятого року. Я, БУРМАКА І.П., приватний нотаріус Київського міського нотаріального округу, засвідчую справжність підпису БРЕХАРЯ ГРИГОРІЯ ПАВЛОВИЧА, який зроблено у моїй присутності. Особу БРЕХАРЯ ГРИГОРІЯ ПАВЛОВИЧА, який підписав документ, встановлено його дієздатність перевірено.

Зареєстровано в реєстрі за № 7383
Стиснуто плати у гривнях за домовленістю,
відповідно до ст.31 ЗУ «Про нотаріат».

ПРИВАТНИЙ НОТАРІУС _____

Дніпропетровська національна
університет ім. Василя Степановича
№ 12/01/19 № 02/12/19