

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Лісовського Романа Петровича

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

представленої до захисту на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми

Електрохімічні конденсатори на основі вуглецевих матеріалів є сьогодні перспективними системами накопичення електричної енергії. Створення у процесі синтезу подвійного електричного шару дає змогу формувати високоефективні електрохімічні конденсатори, що функціонують за принципом заряд / розряд подвійного електричного шару на поляризованих електродах з великою питомою площею поверхні. Екологічність, велика потужність, довговічність функціонування, хороші економічні показники – суттєві позитивні фактори, що роблять електрохімічні конденсатори на основі пористих вуглецевих матеріалів перспективними в якості відтворюваних джерел енергії та електричних джерел живлення пристроїв електроніки. Неперервним є також процес розширення діапазону пошуку нових типів вуглецевих матеріалів з великою питомою площею поверхні. Особливо перспективним є використання сировини рослинного походження, що дає невичерпні ресурси вихідної сировини та забезпечує екологічність технологічних процесів та умов експлуатації. Однак конденсаторні структури описаного типу володіють відносно невисокими значеннями питомої енергії, що звужує діапазон їхнього практичного використання. Тому інтенсивна увага дослідників в даний час зосереджена на проблемі створення гібридних електрохімічних систем, в яких накопичення заряду відбувається як у подвійних електричних шарах (ПЕШ) так і за рахунок окисно-відновних реакцій зі швидким перенесенням заряду на фарадеєвському електроді. У цьому

аспекті перспективним є використання гібридних систем “пористий активований вуглецевий матеріал/модифікована шпінель”, в якій шпінель функціонально є фарадеевським електродом.

З огляду на приведені, розробка методик синтезу та дослідження фізико-хімічних властивостей нових електродних матеріалів для гібридних електрохімічних конденсаторів є актуальною проблемою сьогоденного матеріалознавства. Водночас створення та експлуатація таких електрохімічних систем з високою енергоефективністю вимагає знання механізмів накопичення заряду та їх взаємозв'язок з умовами синтезу і структурою вихідної сировини.

У зв'язку з цим дисертаційне дослідження Лісовського Р.П. є своєчасним та актуальним.

Метою роботи є розробка методик синтезу вуглецевих матеріалів на основі сировини органічного походження для використання їх в пристроях накопичення електричної енергії та матеріалів для створення фарадеевського електрода електрохімічних конденсаторів, з'ясування закономірностей кінетики процесів міграції заряду на межі розділу електрод\електроліт в гібридних електрохімічних системах накопичення енергії з використанням літій-марганцевих і залізо-заміщених шпінелей в ролі електрода.

Актуальність теми дисертаційної роботи підтверджується також і тим, що вона виконана в межах важливих державних наукових програм по тематиці Міністерства освіти і науки України, а саме:

“Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії” (№ 0107U001381), “Розробка методик отримання та дослідження фізико-хімічних властивостей електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів” (№ 0110U006280); “Синтез, структура та електрохімічні властивості поліфункціональних матеріалів на основі оксидів заліза” (№ 0112U001659), “Фізико-хімічні процеси в псевдосмнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю” (№ 0112U001658), “Електродні матеріали на основі нанорозмірних залізовмісних сполук для електрохімічних пристроїв генерації та накопичення електричної

енергії” (№ 0114U001128), “Наноккомпозити мезопористий вуглець/сульфіди, оксиди та фториди металів в системах накопичення та генерації енергії” (№ 0115U002264), “Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі” (№ 0116U003563), а також в рамках досліджень, пов’язаних з виконанням міжнародного проекту № 1709 згідно з угодою між ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” та Українським науково-технологічним центром “Розробка лазерних і комбінованих інтеркаляційних методів для нанотехнологій низькорозмірних структур” та виконанням міжнародного проекту “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії” CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертаційній роботі Лісовського Р.П. є цілком достатньою та базується на аналізі літературних джерел за проблемою, конкретній постановці мети та завдань дослідження, використанні сучасних методів досліджень, фаховому аналізі отриманих результатів та чіткому формулюванню висновків за результатами проведених робіт. Обробка експериментальних результатів виконана з використанням сучасних математичних та комп’ютерних методів. Результати роботи отримані зі застосуванням низки взаємодоповнюючих та взаємоконтролюючих експериментальних методик, що підтверджує обґрунтованість наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих у дисертаційній праці.

Достовірність результатів дисертаційного дослідження забезпечується коректністю поставлених та виконаних задач, застосуванням стандартних математичних процедур та комп’ютерних методів обробки експериментальних результатів, а також спеціалізованих програмних комплексів NovaWin, FullProf, ZView-2, Fra-2, використанням апробованих та загальноприйнятих моделей. Крім того, достовірність одержаних у роботі результатів зумовлена використанням низки сучасних експериментальних методик: диференціально-

термічного та термографічного аналізу, трансмісійної електронної мікроскопії, дериватографії, X-променевої дифрактометрії, ІЧ-спектроскопії, комплексу сорбційних методик, гальваностатичного циклювання, циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії, гальваностатичного переривчастого титрування, вторинної йонної мас-спектрометрії, низькотемпературної адсорбційної порометрії.

До основних нових наукових результатів дисертації слід віднести наступне:

- 1) результати досліджень впливу умов синтезу на електрохімічні, електричні та морфологічні властивості вуглецевих матеріалів різного походження, літій-марганцевих шпінелей та їх вплив на енергоємнісні характеристики конденсаторних систем;
- 2) встановлені оптимальні технологічні умови карбонізації та хімічної активації вихідної сировини органічного походження для отримання максимального значення питомої поверхні та визначені параметри мікропор. Оцінено вклад мезопор;
- 3) результати досліджень електрохімічних систем на базі вуглецевих матеріалів з використанням електролітів на основі водних розчинів солей Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 . Встановлені максимальні значення питомої ємності електрохімічних конденсаторів (3М водний розчин Li_2SO_4 – 110–120 Ф/г);
- 4) результати комплексних досліджень впливу структури вихідної сировини, режимів хімічної та термічної обробки на структурно-морфологічні властивості отриманих вуглецевих матеріалів (костра коноплі та кавова гуща). Виконано математичне моделювання впливу технологічних умов отримання пористих вуглецевих матеріалів з використанням сучасних комп'ютерних методик на основі нейромереж;
- 5) сформовані експериментальні макети гібридних електрохімічних конденсаторів. Встановлені технологічні умови отримання максимальних

- значень питомої ємності та визначено вклад ємності ПЕШ у загальну питому ємність (84% для ВМ костри коноплі та 62% кавової гуші);
- 6) з метою отримання високоефективних електродних матеріалів для гібридних електрохімічних систем досліджено вплив умов синтезу на структурні, фізичні та електрохімічні властивості літій-заміщених шпінелей Li-Mn-O. Встановлені умови формування однофазної системи Li. Прослідковано вплив заміщення Li-Mn на сталу ґратки та кристалохімічну структуру літій-марганцевої шпінелі. Проаналізовані механізми частотної провідності;
 - 7) з'ясовано, що для використання в якості електродного матеріалу в макеті гібридного електрохімічного конденсатора найбільш оптимальним фазовим складом є шпінель складу $Li_{1,2}Mn_{1,8}O_4$ (значення питомої ємності 39 мА. год/г, ємність 36 Кл/см²);
 - 8) на основі отриманих матеріалів сформовані лабораторні макети гібридних електрохімічних конденсаторів, що працюють у діапазоні (0–1,8 В) з кулонівською ефективністю 90% та демонструють 300 зарядно розрядних циклів при струмі 10 мА;
 - 9) з'ясовані вплив технологічних умов та рН-середовища на властивості залізо-заміщеної шпінелі. Досліджено вплив заміщення Fe-Mn на кристалохімічну структуру шпінелі;
 - 10) для створених експериментальних макетів ГЕК типу вуглецевий матеріал/шпінель встановлений вклад в загальну ємність складової ємності, яка реалізується заряд/розрядними процесами в ПЕШ на поляризованому електроді та дифузійно-контрольованої окисно-відновної ємності за рахунок швидких фарадеївських оборотних редокс-реакцій на неполяризованому електроді;
 - 11) вперше запропоновано використання залізо-заміщених шпінелей як активного матеріалу фарадеївського електрода гібридних електрохімічних конденсаторів. Досліджено вплив заміщення Fe на питомі ємнісні та енергетичні характеристики таких пристроїв.

Створені експериментальні гібридні електрохімічні конденсатори на основі системи $\text{VM} / \text{Li Fe}_z \text{Mn}_{2-z} \text{O}_4$ зі значеннями питомої ємності в межах 15-35 мА.год / г.

Значимість отриманих результатів для науки і практичного використання. Результати дисертаційної роботи Лісовського Р.П. дали змогу з'ясувати вплив умов синтезу на структурно-морфологічні, електричні та електрохімічні матеріали вуглецевих матеріалів рослинної сировини та встановити оптимальні умови синтезу матеріалів для гібридних електрохімічних систем. Вперше запропоновано використання залізозаміщених шпінелей як активного матеріалу фарадеївського електрода гібридних електрохімічних конденсаторів. Встановлено зв'язок технологічних умов синтезу матеріалів складових елементів конденсаторних структур з їх питомими енергосмісними характеристиками. Виготовлено макети гібридних електрохімічних конденсаторів на основі вуглецевих матеріалів з сировини органічного походження та синтезованих автором залізо-заміщених літій марганцевих шпінелей. Показана доцільність їхнього використання для пристроїв відновлюваної енергетики та енергозбереження. Приведені у дисертаційній праці результати можуть бути використані для розробки нових електродних матеріалів електрохімічних конденсаторів, синтезу пористих матеріалів з розвинутою мікро- та мезопористою структурою та дозволять формувати новітні ефективні електрохімічні системи. Матеріали дисертації можуть знайти застосування при викладанні навчальних дисциплін матеріалознавчого спрямування для студентів фізичних та хімічних спеціальностей університетів.

Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях. Дисертація має таку структуру: вступ, сім розділів, висновки та список використаних літературних джерел. Дисертаційна праця викладена на 329 сторінках, містить 184 рисунки та 55 таблиць. Бібліографія включає 298 джерел. Основні положення та результати дисертаційної роботи Лісовського Р.П. достатньо повно представлені у 55 наукових публікаціях. У

тому числі 28 статтях, опублікованих у фахових виданнях, з них 12 у фахових журналах, що включені до реєстру міжнародної науково-метричної бази Scopus, 6 – у наукових періодичних виданнях України. Дисертант представляв свої результати на 20 міжнародних і всеукраїнських конференціях. Загалом, рівень та кількість публікацій, апробація дисертаційних результатів на конференціях повністю відповідають вимогам МОН України щодо захисту дисертації на здобуття наукового ступеня доктора наук.

Автореферат ідентичний за змістом з головними положеннями дисертації та достатньо відображає її основні наукові результати, отримані здобувачем.

Зауваження до дисертаційної роботи

1. В дисертаційній роботі відсутні кількісні дані про величину електроопору використовуваних матеріалів як складових елементів електрохімічних конденсаторів. Тим не менше цей параметр, в залежності від використовуваної технології, вносить різний вклад у загальний опір структури, впливаючи таким чином на величину та кінетику струмів розрядки.
2. Приведені дисертантом реакції, за рахунок яких відбувається псевдоємнісне інтеркаляційне накопичення електричного заряду в гібридних електрохімічних конденсаторних системах вуглецевий матеріал/літій-марганцева шпінель, проаналізовані неповно.
3. У другому та третьому розділах автором детально описана методика отримання вуглецевих матеріалів при термічній та кислотній активаціях, однак взаємозв'язок питомої електропровідності кислотноактивних вуглецевих матеріалів та режимів їх отримання висвітлений поверхово.
4. Автор приділив недостатню увагу апротонним електролітам (досліджено лише одну систему), які в даний час широко використовуються в сучасних гібридних електрохімічних системах для підвищення робочого діапазону напруг.
5. За повної відповідності змісту дисертаційної роботи її темі сформульована дисертантом мета дисертаційної роботи ("...встановлення закономірностей

функціонування ...) не зовсім корелює з темою дисертаційного дослідження ("Синтез та фізико-хімічні властивості...").

Загальний висновок

На основі вище приведеного вважаю, що дисертаційна робота
" Синтез та фізико-хімічні властивості електродних матеріалів для
гібридних електрохімічних систем ",

за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 01.04.18– фізика і хімія поверхні. Дисертація є завершеною науковою працею, яка розв'язує важливу наукову проблему синтезу та встановлення закономірностей функціонування гібридних електрохімічних систем накопичення енергії з використанням залізо заміщених літій-марганцевих шпінелей у ролі фарадеївського електрода, виконана на високому науковому рівні та за актуальністю, науковою новизною і практичною значимістю відповідає вимогам 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.), що пред'являються до докторських дисертацій, а її автор – Лісовський Роман Петрович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18–фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри системного проектування
Львівського національного університету

Імені Івана Франка

Коман Б.П.

Підпис професора Комана Богдана Петровича

засвідчую:

Вчений секретар Львівського національного університету

Імені Івана Франка

доцент

Львівський національний університет імені Івана Франка
030015 / 1419
19



Горбенюк О.С.