

ВІДГУК

офіційного опонента 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

Дисертаційна робота Лісовського Р. П. присвячена актуальній темі пошуку новітнього типу електродних матеріалів та дослідженням їх використання у електрохімічних системах конденсаторного типу задля покращення їх експлуатаційних характеристик. Такими системами є гібридні електрохімічні конденсатори, в матеріалах електродів для яких співіснують різні механізми накопичення електричної енергії – подвійний електричний шар (ПЕШ) на межі розділу фаз та за рахунок протікання квазіоборотних фарадеївських реакцій. При цьому активним компонентом електрода є активований пористий вуглецевий матеріал з високою розвинутою поверхнею, проте максимальний ефект такого матеріалу залежить ще й від ряду взаємопов'язаних чинників - розподілу та розмір пор, розмірів та морфології частинок, електричної провідності, наявності поверхневих груп та ін., - а тому вони вимагають ретельного, комплексного їх дослідження. Враховуючи той резонанс, який породжують такі матеріали як з точки зору їх практичного застосування, так і розуміння процесів в них, тому дослідження – а саме цьому присвячена дисертаційна робота Лісовського Р. П. – є безумовно актуальними.

Дисертація складається зі вступу, семи розділів, висновків та списку використаних літературних джерел.

Перший розділ присвячений детальному та критичному оглядах літературних джерел щодо особливостей функціонування ГЕК (*гібридних електрохімічних систем*), відмінність в механізмах збереження заряду між різними типами накопичувачів електричної енергії, переваги ГЕК над електрохімічними конденсаторами. Значну увагу приділено сучасним матеріалам, які використовуються при створенні електродів гібридних електрохімічних систем, представлені дані про їх енергетичні параметри і залежність цих параметрів від структурних особливостей матеріалів електродів та типів електроліту.

У другому розділі представлені результати досліджень властивостей отриманих вуглецевих термічно модифікованих матеріалів. Показано, що термічна модифікація

карбонізованого вуглецевого матеріалу призводить до зростання питомої площі поверхні та перерозподілу пор за розмірами. Методами вторинної іонної мас-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії та мікрозондового аналізу досліджено зміни хімічного складу поверхневих шарів, спричинених такою модифікацією. З'ясовано важелі впливу режимів термічної модифікації на пористість вуглецевого матеріалу, що дозволило отримати вуглецевий матеріал з величиною питомої поверхні $\sim 700 \text{ м}^2/\text{г}$ та контрольованим розподілом пор за розмірами. Отримані дані параметрів пористої структури розраховані за допомогою різних методів узгоджуються між собою.

В третьому розділі показано вплив внутрішньої структури вихідної сировини та термохімічної модифікації на величину питомої поверхні та розподіл пор за розмірами в отриманих вуглецевих матеріалах. Отримані експериментальні дані підтверджені за допомогою математичного моделювання. На основі отриманих вуглецевим матеріалів сформовані макети електроконденсаторів та проведено їх тестування у водних електролітах. До оригінальних наукових результатів слід віднести розділення вкладу ємності ПЕШ в загальну ємність сформованих пристроїв.

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу умов синтезу на структурні, фізико-хімічні та електричні властивості літійзаміщених шпінелей системи Li-Mn-O. Синтез шпінелі $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ ($z = 0,0 - 0,5$) здійснювався методом керамічної технології. Аналіз дифрактограм показав, що відпал зразків за температури 1473 К призводить до формування однофазної системи. Отримана шпінель складу $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ ($z = 0,0-0,5$) була досліджена як активний матеріал електрода ГЕК та були досліджені її електрохімічні властивості. Обчислені з гальваностатичних кривих значення питомої ємності для згаданого матеріалу становить 39 $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$. Використання різних методів для обчислення питомих енергетичних характеристик корелюють між собою.

В п'ятому розділі з'ясовано вплив умов золь-гель синтезу та рН середовища на структуру та фазовий склад залізозаміщеної шпінелі $\text{LiMn}_{2-z}\text{Fe}_z\text{O}$ ($z = 0.05; 0.2; 0.5; 1$). Показано, що температура остаточного відпалу 1073 К (рН = 4), впродовж 300 хв призводить до формування однофазного матеріалу практично для всіх систем. У розділі детально описано залежність структурно морфологічних характеристик від умов синтезу та вмісту заліза для складних літій-марганцевих оксидів.

В шостому розділі встановлено взаємозв'язок морфологічних та структурних характеристик електродних матеріалів макетів ГЕК типу вуглецевий матеріал/шпінель складу $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ ($z = 0,0-0,5$) з їх електрохімічною поведінкою у водних та органічних електролітах. Для шпінелі $\text{Li}_{1+z}\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ в електроліті 3М Li_2SO_4 показано, що для виготовлених з неї ГЕК питома ємність залежить від ступеню заміщення «z».

При цьому найбільшу ємність – 39 мА·год/г було одержано для системи зі шпінеллю $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4/3\text{M Li}_2\text{SO}_4/\text{BM}$ для шпінелі в якої $z = 0,0\dots0,5$ одержані зразки ГЕК з робочою напругою елементів для водних електролітів – 1.8 В, питомою ємністю 19,7 мА·год/г (питома енергія – 23 Вт·год/кг, питома потужність – 38Вт/кг).

В сьомому розділі наведені дані про електрохімічне тестування трьохелектродних комірок на основі синтезованих шпінельвмісних матеріалів у водних літійвмісних електролітах та наведено їх питомі інтеркаляційні характеристики. На основі отриманих матеріалів сформовані макети ГЕК та проведено їх тестування в умовах різних заряд/розрядних струмів.

Проте робота містить певні недоліки. Приведу деякі з них.

1. В роботі не в повній мірі присутня характерна особливість будь-якої докторської дисертації - об'єднуючий фактор представленого в ній. Інколи складається враження, що читати розділи роботи можна в будь-якій послідовності, оскільки це не залежить від того який матеріал був до цього, чи який буде у майбутньому.
2. Нинішня наука є результатом колективної діяльності, проте дивує відсутність хоч би однієї одноосібної публікації дисертанта.
3. В роботі присутні якісь позасистемні одиниці вимірів характеристик, зокрема, - струм в одиницях C (?) – замість A чи питома ємність мА·год – замість $\frac{Kl}{B \cdot kg} = \frac{A \cdot c}{B \cdot kg}$ (тобто відсутній B).
4. Щодо Рисунків. Підпис до Рис.3.25 твердить про залежність в ньому дійсної складової електроопору від частоти (?) (те саме в тексті на ст. 216). На рис.2.18 насправді представлена не $\partial V(dV)$, а $\partial V/\partial d$, що видно хоч би з приведеної на ньому розмірності. Деякі рисунки неінформативні через відсутності коментарів в підписах до них чи в тексті.
5. Приведена дисертантом формула опису залежності ємності C від швидкості сканування s , а саме, $C = C_{c \rightarrow \infty} + \frac{a}{\sqrt{s}}$, тобто лінійність її від $\frac{1}{\sqrt{s}}$, абсолютно не відповідає твердженню дисертанта, що обернена до C величина, C^{-1} , буде лінійною функцією \sqrt{s} . Дійсно,

$$C^{-1} = \frac{1}{C_{i \rightarrow \infty} + \frac{a}{\sqrt{s}}} \Rightarrow \frac{\sqrt{s}}{C_{i \rightarrow \infty} \sqrt{s} + a}. \text{ Іншими словами, приблизна лінійність}$$

буде спостерігатися лише за умови $C_{i \rightarrow \infty} \sqrt{s} \ll a$.

6. Бібліографія. Виникають підозри щодо достовірності приведених сторінок в посиланнях [9, 215], дивна транскрипція в [159] та в інших посиланнях на ці самі журнали, в багатьох місцях не використані загально прийняті скорочені записи журналів.

Проте ці зауваження не впливають на в цілому позитивне враження від роботи. Вона є масштабною за об'ємом, комплексним дослідженням отриманих матеріалів, важливих для їх практичного використання у створенні вискоелективних, високо емних накопичувачів електричної енергії, що і визначає її актуальність. Достовірність результатів роботи визначається використанням сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методів, достатньою апробацією їх в якості публікацій в фахових журналах та в доповідях на різного рангу наукових конференціях.. Автореферат дисертації повною мірою відображає її зміст, основні ідеї та висновки.

Таким чином, дисертаційна "Синтез та фізико-хімічні властивості електродних матеріалів для гібридних електрохімічних систем" за актуальністю теми, її науковою та практичною цінністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт, представлених на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 - фізика і хімія поверхні, а саме п. 10-15 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р. (зі змінами згідно з ПКМУ № 656 від 19.08.2015 р.), а її автор, Лісовський Роман Петрович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Доктор фізико-математичних наук
Професор Національного університету "Львівська політехніка"

, Лукіянець Б.А.

Підпис проф. Лукіянца Б.А. засвідчую

Вчений секретар Національного університету "Львівська політехніка"

Брилинський Р.Б.



02 030205/1021
19