

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20 051.156
Карпатського національного
університету
імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Івану ГАСЮКУ
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Карпатського національного університету імені Василя Стефаника
Бойчук Володимири Михайлівни
на дисертаційну роботу **Лісовської Світлани Андріївни**
«Структура, морфологія та електрохімічні властивості електродних
матеріалів систем накопичення заряду», подану на здобуття ступеня доктора
філософії в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми. Стрімкий розвиток енергетики й електроніки зумовлює потребу у нових ефективних джерелах електричної енергії з високою питомою ємністю, тривалим ресурсом і стабільними експлуатаційними параметрами. Особливу увагу науковців привертають гібридні суперконденсатори, що поєднують механізми накопичення заряду подвійного електричного шару та фарадеївських процесів, забезпечуючи водночас високу потужність і швидке зарядження. Ключовим чинником ефективності таких пристроїв є електродні матеріали: їхня структура, морфологія, пористість і електрохімічні властивості визначають робочі характеристики системи.

Розробка нових функціональних вуглецевих і нанокompозитних матеріалів із покращеними електропровідними та ємнісними показниками належить до пріоритетів сучасного матеріалознавства. З огляду на зростання попиту на високоефективні електрохімічні конденсатори, особливого значення набуває пошук простих, економічних і екологічно безпечних методів одержання активованого вугілля з доступної рослинної сировини.

У дисертаційній роботі С. А. Лісовської подано результати дослідження електродних матеріалів, синтезованих зі шкаралупи волоського горіха. Опрацьовано підходи до хімічної активації та модифікації, встановлено вплив мікро- й мезопористої структури та питомої площі поверхні на ємнісні

властивості, продемонстровано підвищення питомої ємності й циклічної стабільності в гібридних суперконденсаторах.

Актуальність окреслених проблем зумовила вибір теми дослідження: «Структура, морфологія та електрохімічні властивості електродних матеріалів систем накопичення заряду».

Метою дисертаційного дослідження є встановлення закономірностей взаємозв'язку між структурними, морфологічними та електрохімічними характеристиками нанопористих вуглецевих матеріалів і впливом методів їх отримання на функціональні властивості. Робота спрямована на пошук оптимальних умов синтезу та модифікації нанопористого вуглецю з метою підвищення ефективності процесів накопичення заряду, покращення питомої ємності, електропровідності та стабільності електродних матеріалів. Досягнення поставленої мети забезпечить створення наукових основ для розробки високоєфективних, екологічно безпечних і доступних систем зберігання енергії нового покоління.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у комплексному дослідженні впливу температури та тривалості термічної активації на формування мікро- та мезопористої структури вуглецевих матеріалів рослинного походження. Встановлено взаємозв'язок між фрактальною розмірністю поверхні та електрохімічними властивостями матеріалів. Доведено, що керування умовами активації дає змогу цілеспрямовано формувати ієрархічну пористу структуру з високою питомою поверхнею та покращеними енергетичними характеристиками. Виявлено вплив типу струмопровідної добавки на ємнісні параметри та внутрішній опір електродів.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання отриманих результатів для створення електродів нового покоління з підвищеною питомою ємністю та стабільністю. Запропоновані підходи до регулювання пористої структури забезпечують оптимізацію властивостей вуглецевих матеріалів для систем зберігання енергії, а також для сорбційних і каталізаторних процесів.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

За результатами перевірки дисертаційної роботи та опублікованих матеріалів не виявлено ознак академічного плагіату чи фальсифікації результатів. За своїм змістом дисертація Лісовської Світлани Андріївни на тему «Структура, морфологія та електрохімічні властивості електродних матеріалів систем накопичення заряду», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії, повністю відповідає вимогам за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 188 сторінок, містить 62 рисунки, 12 таблиць і список літератури з 229 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, визначено мету, завдання, об'єкт і предмет дослідження, а також наукову новизну й практичне значення отриманих результатів. Описано методи дослідження та особистий внесок здобувача. Вступ структурований логічно й відповідає вимогам до наукових робіт такого рівня.

Перший розділ присвячений огляду літератури, який становить близько 10 % від загального обсягу роботи. У ньому наведено узагальнення сучасного стану досліджень у галузі накопичення та зберігання енергії, розглянуто класифікацію, принципи роботи та механізми накопичення заряду у суперконденсаторах. Особливу увагу приділено матеріалам електродів, зокрема вуглецевим, шпінельним, графеновим та композитним системам, що поєднують їх властивості та детально проаналізовано їх структурні, магнітні, електропровідні та електрохімічні характеристики. Ілюстративний матеріал представлено 19 рисунками, які сприяють кращому розумінню теоретичних положень. Огляд свідчить про глибоке опрацювання наукових джерел і дає підстави для формування мети та завдань дослідження.

Другий розділ містить опис матеріалів і методів дослідження. У ньому наведено детальну характеристику вихідної сировини і методик їх модифікації, а також представлено комплекс використаних аналітичних методів, серед яких: рентгенівський (X-променеви́й) аналіз, мессбауерівська спектроскопія, адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія та раманівська спектроскопія. Їх вибір є обґрунтованим і забезпечує всебічне дослідження структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей нанопористих вуглецевих матеріалів.

Третій розділ дисертаційного дослідження комплексно висвітлює процес синтезу та характеристики структури нанопористих вуглецевих матеріалів для електрохімічних систем. В роботі проведено ґрунтовний аналіз ізотерм адсорбції/десорбції азоту, застосовано методи ВН та DFT для визначення розподілу пор за розмірами, що дозволяє дуже добре оцінити структурні особливості матеріалів. Оптимальний час термообробки для розвитку питомої площі поверхні – 120-180 хв при 400 °С. Фрактальну розмірність поверхні визначали за ізотермами адсорбції/десорбції азоту з використанням модифікованого методу Френкеля-Хелсі-Хілла (ФНН). Величина D розраховувалася для моношарової адсорбції. Дисертантом встановлено, що: у діапазоні I фрактальна розмірність (D) вихідного зразка L становила 2,19; у діапазоні II – D коливається у межах 2,56–2,73, максимальні значення спостерігаються для LN90-LN120, після чого D знижується до 2,554 для тривало активованих зразків, що свідчить про стабілізацію структури. Для моделювання

структури авторка використовувала комбінацію методів адсорбції газів та малокутового рентгенівського розсіяння (SAXS). Криві SAXS показують, що термічна модифікація (LN30-LN240) сприяє розвитку пористої структури, зростанню інтенсивності при малих хвильових векторах s , що відповідає формуванню мезо- та нанопор. Аналіз у наближенні Гін'є дозволив оцінити радіус гірації R_g пор: від 2,69 нм у вихідному зразку до 3,53 нм у LN150, з подальшою стабілізацією у LN240. Використання методу Порода дозволило оцінити фрактальну морфологію поверхні. Індекс Порода змінювався в межах 2,4-4,1, демонструючи залежність структурних властивостей від тривалості термообробки.

У четвертому розділі представлено результати дослідження впливу термічної активації на структурні та електрохімічні властивості вуглецевих матеріалів. Автор переконливо показав, що зі збільшенням часу активації до 120 хвилин зростає ступінь графітизації, тоді як подальша обробка спричиняє підвищення дефектності через деградацію структури. Встановлено суттєвий вплив типу струмопровідної добавки на питому ємність, причому ацетиленова сажа забезпечує найкращі результати. Оптимальні параметри термообробки (30–60 хв) сприяють формуванню ієрархічної пористої структури з високою питомою ємністю 135-145 Ф/г і стабільними характеристиками при різних струмах. Робота є актуальною, науково-обґрунтованою та має практичне значення для розробки ефективних електродних матеріалів суперконденсаторів.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. У першому розділі дисертації, на мою думку, доцільно було б не зосереджуватися на розгляді різних моделей подвійного електричного шару, а натомість більш ширше описати класифікацію вихідної сировини для отримання активованого вуглецю, проаналізувати переваги та недоліки існуючих методів його синтезу, а також охарактеризувати властивості отриманих активованих вуглецевих матеріалів іншими методами.
2. Як температура (400/450/500 °C) та тривалість термоактивації впливають на співвідношення мікро- й мезопор та питому площу поверхні? Поясніть перехід від переважно мікропористої до комбінованої структури, згадайте критичні часи (~90–120 хв) і частку мезопор ($\approx 70-95\%$ / $70-85\%$ / $80-90\%$).
3. Що відображають зміни фрактальної розмірності поверхні D у моно- та багатшаровому діапазонах адсорбції? Проінтерпретуйте тенденцію зміни D : від $\sim 2,19$ у вихідного зразка до максимуму $\sim 2,466$ (до 90 хв) і $2,56-2,73$ (90–120 хв) та подальше зменшення при тривалішій активації.
4. Які умови обробки та складу електрода забезпечують найкращі електрохімічні показники і чому? В чому причина зменшення ємності зі збільшенням потенціалу від 0 В.

5. Оформлення дисертаційної роботи в цілому є досить охайним, але авторці не вдалося повністю уникнути окремих недоліків. Зокрема, у тексті зустрічаються нетипові для фізики терміни, наприклад, «допування» (стор. 38), граматичні неточності у словах «іонопровідний» та «протиіонний» (стор. 25, 29). Водночас наведені зауваження стосуються питань, які виходять за межі основного напрямку дисертаційної роботи, і не впливають на її наукову цінність.

Висновок

Аналіз дисертаційного дослідження Лісовської С.А. на тему «Структура, морфологія та електрохімічні властивості електродних матеріалів систем накопичення заряду» дає підстави стверджувати, що робота є завершеним науковим дослідженням, яке має важливе наукове та практичне значення. У роботі послідовно вирішено комплекс актуальних завдань, спрямованих на розробку й дослідження нових електродних матеріалів для систем накопичення енергії, що підтверджує її високий рівень виконання. Основні результати науково обґрунтовані, логічно викладені, експериментально підтверджені та достатньо висвітлені у публікаціях автора у фахових наукових виданнях.

Дисертація відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України, зокрема положенням «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами). За змістом, обсягом та науковим рівнем дисертаційна робота повністю відповідає спеціальності 105 – Прикладна фізика та наноматеріали, а її автор Лісовська Світлана Андріївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за зазначеною спеціальністю.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри
прикладної фізики і матеріалознавства
Карпатського національного
університету імені Василя Стефаника

_____ Володимира БОЙЧУК