

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Бойчук Тетяни Ярославівни **“Механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах нанопористий вуглець / шпінелевмісні системи Li-Mn-Fe-O”**, що подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми дисертації. Дефіцит традиційних природних енергоресурсів (нафта, газ, вугілля), їх висока вартість та негативний вплив на навколишню екологію спонукають людство до пошуків альтернативних джерел енергозабезпечення. Тому наразі інтенсивно розвивається важливий напрямок інженерно-матеріалознавчого напрямку в сучасній науці, що стосується розробки компактних джерел живлення портативної техніки та електродних матеріалів. Проте, варто зазначити, що для живлення високо потужних електронних приладів та електромобілів в даний час недостатньо вже існуючих літійових акумуляторів (їх експлуатаційні характеристики суттєво знижується в умовах високих робочих струмів), а традиційні симетричні конденсатори не в змозі реалізувати достатні значення ємностей та енергій. Тому сьогодні актуальним є дослідження гібридних електрохімічних систем, які поєднують в собі найкращі властивості та переваги двох вищевказаних систем. Відповідно, дослідження, котрі спрямовані на підвищення енергетичних характеристик гібридних електрохімічних систем за рахунок покращення фізико-хімічних властивостей поляризованого та фарадеївського електродів ϵ , безсумнівно, надзвичайно актуальними.

Варто зазначити, що перелік сполук, котрі придатні для використання в ролі електродів несиметричних конденсаторних систем, частково визначається попередніми науковими здобутками в сфері симетричних суперконденсаторів (вуглецеві матеріали різної морфології) та літійових джерел струму (каналні кристалічні системи зі здатністю до оборотної інтеркаляції робочих іонів електроліту в процесі розряду та заряду, зокрема, шпінелі). В цьому випадку завдання науковців полягає у виборі електродних матеріалів (особливо, анодного матеріалу), що можуть забезпечити максимальні їх питомі параметри при роботі в гібридній системі. Складні оксиди марганцю зі структурою шпінелі досліджені, в основному, як активний матеріал катоду літійових джерел струму, в той час коли можливість застосування таких сполук (особливо модифікованих залізом шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O) в гібридних суперконденсаторах вивчена недостатньо.

Постає завдання вивчення впливу умов синтезу, вмісту компонентів гібридних електрохімічних систем на їх структуру, морфологію та електрохімічні характеристики при використанні в ролі матеріалу для електрода батареїного типу в електрохімічних конденсаторах. Таким чином, тема дисертаційної роботи Бойчук Т.Я., що присвячена вивченню механізмів накопичення електричного заряду в гібридних системах на основі нанопористого вуглецю та різних фазово-морфологічних конфігурацій шпінелевмісних складних оксидів марагнцю, беззаперечно, є **актуальною**.

Актуальність дисертаційної роботи підтверджується також тим фактом, що викладені в ній результати були отримані в рамках науково-дослідних робіт, які виконувались у спільній науково-дослідній лабораторії фізики магнітних плівок ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» та Інституту металофізики НАН України імені Г.В. Курдюмова, зокрема наукової теми № 0116U003563 «Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі».

Достовірність та обґрунтованість отриманих в дисертаційній роботі результатів та висновків забезпечується широким вибором загальновизнаних і взаємодоповнюючих експериментальних методик, зокрема X-променевого аналізу, адсорбційної порометрії, скануючої електронної мікроскопії, диференціально-термічного та термогравіметричного аналізу. В поєднанні з сучасними методиками електрохімічних досліджень (хронопотенціометрія, циклічна вольтаперометрія, імпедансна спектроскопія, гальваностатичне переривчасте титрування) це дало можливість Т.Я. Бойчук встановити зв'язок між структурно-морфологічними особливостями електродних матеріалів та їх основними електрохімічними характеристиками.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 4-х розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 154 сторінках машинописного тексту, містить 91 рисунок, 11 таблиць. Бібліографічний список включає 150 літературних джерел.

У вступі автором обґрунтовано вибір теми дисертації, її актуальність, окреслено основні завдання дослідження, описано об'єкт та предмет дослідження, основні експериментальні методики, що використовувались у роботі, а також подано дані про структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ дисертації містить критичний та детальний огляд літератури щодо особливостей функціонування гібридних суперконденсаторів, їх переваг над літійовими акумуляторами та симетричними конденсаторними системами, а також описані технологічні особливості побудови промислових суперконденсаторів. Основна увага в

розділі зосереджена на виборі матеріалів для електродів гібридної системи, що здатні працювати сумісно і забезпечувати при цьому високу напругу, ємність, енергію, а також демонструвати високі експлуатаційні параметри протягом тривалого циклювання. Встановлені чіткі вимоги до структури та електрофізичних властивостей активного матеріалу фарадеївського електрода, зокрема висока напруга відносно вуглецевого електрода, стійкість в розчині електроліту, прийнятний коефіцієнт дифузії літію та висока електропровідність.

У другому розділі описані фізико-хімічні та технологічні особливості формування матеріалів для електродів гібридних суперконденсаторів, методики покращення їх структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей. Викладені також теоретичні основи експериментальних методів, що використовувались у роботі, та особливості їх застосування до досліджуваних матеріалів, трьохелектродних комірок та макетів гібридних систем. У розділі висвітлені методики конструювання трьохелектродних комірок та гібридних суперконденсаторів на основі синтезованих матеріалів та описано застосування електрохімічних методик дослідження ефективності їх роботи, зокрема гальваностатичного циклювання, циклічної вольтамперометрії, переривчастого гальваностатичного титрування.

У третьому розділі представлені результати дослідження впливу активації та умов формування вуглецевого матеріалу на його ємнісні характеристики, а також представлений детальний аналіз структури, морфології та електропровідності різних фазових конфігурацій полідисперсних систем Li-Mn-Fe-O. Зокрема, автором показано, що максимальними сорбційними властивостями та величиною ємності володіє вуглець, який містить як мікропори, так і мезопори. З'ясована залежність структурно-морфологічних характеристик від умов синтезу та вмісту заліза для складних літій-марганцевих оксидів. Зокрема, встановлено, що в результаті підвищення рН середовища змінюється морфологія синтезованих матеріалів – агрегати стають меншими за розміром, в той час коли розміри кристалічних зерен зростають. Також показано, що значення питомої площі поверхні зменшується при підвищенні температури відпалу як для рН=4, так і для рН=8. Встановлено вплив морфології поверхні та фазового складу на електрофізичні властивості цих матеріалів та показано, що найвищі значення провідності характерні для матеріалів з високим процентним вмістом шпінельної фази та розподілом катіонів, що є притаманним для прямої ґратки: літій у 8a - позиціях, залізо та марганець у різновалентних станах займають 16d - порожнини.

В четвертому розділі наведені дані про електрохімічне тестування трьохелектродних комірок на основі синтезованих шпінелевмісних матеріалів та

нанопористого вуглецю у водних електролітах, зокрема, в трьохелектродній комірці (в цьому випадку електроди тестували окремо один від одного) та при тестуванні макетів гібридних електрохімічних систем при сумісному функціонуванні електродів. Встановлено, що отримані питомі параметри суперконденсаторів зумовлені процесом інтеркаляції літію в структуру матеріалу фарадеївського електрода. Значення коефіцієнта дифузії знаходиться в межах 10^{-9} – 10^{-10} см²/с і є найвищим для конденсатора з електролітом на основі сульфату літію. При цьому забезпечується максимальна питома потужність на рівні 700 Вт/кг при ємності 4 А·год/кг, що дозволяє віднести досліджувані системи до конденсаторів, які здатні працювати в умовах середньої потужності

Серед цілої низки результатів дисертаційної роботи, варто виділити, на мій погляд, **найбільш нові та вагомні наукові результати:**

1. В системах Li-Mn-Fe-O з рівнем рН=8 реакційного середовища незалежно від температури синтезу утворюються багатофазні шпінелевмісні тверді розчини, які є менш однорідними у фазовому відношенні в порівнянні зі зразками, що утворені з систем із нижчим рівнем рН=4, в яких вже при температурі відпалу 870 К можливим є утворення тільки залізовмісної шпінелі $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$.

2. Показано, що в гібридних конденсаторах з анодом на основі складних залізовмісних літій-марганцевих оксидів та активованим вуглецем в ролі поляризованого електрода після п'ятдесяти циклів заряд/розряду відбувається стабілізація активного та реактивного опорів. Це зумовлює збереження досягнутих розрядних характеристик протягом 500 циклів роботи.

3. Вперше апробовано системи Li-Mn-Fe-O з розмірами частинок 20-100 нм в гібридних конденсаторах високої потужності та встановлено, що ефективне циклювання зберігається навіть при струмах порядку 20 С. Показано, що велика швидкість розряду конденсатора не впливає на значення ємності за умови їх подальшого циклювання при струмі 1 С.

Робота Бойчук Т.Я. містить значну кількість ілюстраційного матеріалу, оформлена у відповідності до діючих вимог МОН України щодо кандидатських дисертацій. Варто особливо відмітити значний об'єм досліджень, виконаних автором дисертаційної роботи, що й відображено у великій кількості рисунків і таблиць. Результати досліджень представлені у 13 публікаціях, зокрема у 8 статтях, 4 з яких опубліковані в журналах, що належать до наукометричних баз, 1 патенті та 4 матеріалах і тезах конференцій.

Характеризуючи дисертаційну роботу Бойчук Т.Я., в цілому, можна стверджувати, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, наведені у ній експериментальні результати логічно пов'язані, достовірні та спрямовані на практичну

реалізацію в пристроях накопичення енергії високої потужності. Висновки і рекомендації дисертаційної роботи в сукупності демонструють її наукову цінність.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що автором знайдено оптимальне співвідношення між фазовим складом з максимальним вмістом шпінелі та високорозвинutoю поверхнею зразків, при якому отримані матеріали синтезуються з використанням низькотемпературних методик. Це знижує затрати на їх виробництво. В дисертації отримані цікаві з точки зору практичного впровадження цих систем дані щодо можливості їх ефективного функціонування в пристроях генерації енергії високої потужності, що робить можливим застосування досліджуваних матеріалів в джерелах живлення електронних пристроїв та транспортних засобів на електричному приводі.

Зміст автореферату Бойчук Т.Я. повністю відповідає матеріалу, викладеному в дисертації, в повній мірі передає її головні положення, результати, висновки та практичну цінність виконаної роботи.

Разом з тим, робота не позбавлена деяких недоліків, зокрема:

1. В дисертаційній роботі (стор. 53) автором зазначено, що “для дослідження електрохімічних параметрів роботи сумісної гібридної електрохімічної системи з електродами на основі активованого вуглецю та поліфазних систем Li-Mn-Fe-O використано наближений до промислового застосування макет типорозміру 2325”, але не наведено ніяких даних стосовно вказаного макету.
2. Для X-променевих дифрактограм зразків $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ зі значеннями $x = 0,5$ і $x = 1$ (рис. 3.17) притаманна наявність добре вираженої лінії для $2\Theta \approx 52^\circ$, котру не можна віднести ні до наявності в зразках шпінелі, ні до фази Fe_2O_3 . Природа появи вищевказаної лінії у зразках $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0,5$ та 1) автором не обговорюється.
3. На рисунку 4.4 та 4.5 представлені циклічні вольтамперограми, які зняті в різних діапазонах напруг (зокрема верхня межа напруги коливається від 0,8 до 1,2 В), проте, в тексті дисертації не обґрунтовано такий вибір.
4. Мені не зрозумілі деякі твердження, наприклад “стехіометричний вміст літію та пряма ґратка” у шпінелі з області В на фазовій діаграмі системи Li-Mn-Fe-O (стор. 30), “розміри йонного діаметру електроліту” (стор. 32), відношення інтенсивностей ліній I_{111} та I_{400} чутливе “до зміни кисневого параметру” (стор. 50), “маси, вимірної вагою” (стор. 55), “зерно, що заряджене негативно електроном зовнішнього поля” (стор. 87).
5. У роботі зустрічаються невдалі вирази. Наприклад, (стор. 14) “... поверхневі стани електродного матеріалу можуть бути збагачені чи збіднені зарядом ...” (варто використовувати вираз “... поверхневі стани електродного матеріалу можуть бути збагачені чи збіднені носіями заряду ...”; (стор. 20) “... суттєво впливають на

експлуатаційні характеристики й інші чинники: структура, дисперсність, розподіл пор та їх електропровідність.” (варто було б написати “... суттєво впливають на експлуатаційні характеристики й інші чинники: структура, дисперсність, розподіл пор та їх здатність забезпечувати проходження в них іонів.”; (стор. 37) “... формування промислових зразків таких систем.” (варто використовувати вираз “... формування промислових зразків таких систем.”; (стор. 46) “ ... в магнітній мішалці” (варто було б написати “... в магнітному змішувачі.”; (стор. 62) “максимальна поверхня” (варто використати термін “максимальна питома площа поверхні”), тощо. Області А, В і С на фазовій діаграмі системи Li-Mn-Fe-O автор називає і “областями” і “регіонами” (стор. 28 та 30)

Варто зазначити, що вказані вище зауваження суттєво не впливають на основні висновки роботи, їх наукове та практичне значення.

На моє переконання, за обсягом та ґрунтовністю проведених досліджень, новизною, науковою і практичною значимістю отриманих результатів дисертаційна робота **"Механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах нанопористий вуглець / шпінелевмісні системи Li-Mn-Fe-O"**, повністю відповідає вимогам МОН України, а саме п. 11, п. 12 та п. 13 „Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами згідно з постановою КМУ № 656 від 19.08.2015р.), які висуваються до кандидатських дисертацій, а її автор, Бойчук Тетяна Ярославівна, заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент:

завідувач відділу спектроскопії
поверхні новітніх матеріалів
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник



О.Ю. Хижун

Підпис д.ф.-м.н., зав. від., с.н.с. О.Ю. Хижун засвідчую:
Учений секретар Інституту проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
кандидат фізико-математичних наук




В.В. Картузов

03.02-11/02
2019