

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Бойчук Тетяни Ярославівни** «*Механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах нанопористий вуглець–шпінелевмісні системи Li-Mn-Fe-O*» представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01. 04. 18-фізика і хімія поверхні

Дисертаційна робота Бойчук Тетяни Ярославівни присвячена актуальній тематиці вивчення механізмів накопичення електричної енергії в електрохімічних системах конденсаторного типу з метою пошуку можливостей значного підвищення питомих ємнісних та енергетичних параметрів відповідних накопичувальних пристроїв в порівнянні з тими класичними, що базуються на заряд/розряді подвійного електричного шару (ПЕШ) і які формуються на основі нанопористого вуглецю. Тут використана, зокрема, ідея поєднання в єдиній системі як електрода з ПЕШ, так і електрода фарадеївського типу. Однак, для такого поєднання і забезпечення високої ефективності сумісного функціонування електродів різної природи в одній електрохімічній системі необхідно детально вивчити морфологічні особливості поверхні використовуваних матеріалів, їх фізико-хімічні властивості та тип електроліту, які і визначають оптимальні характеристики гібридного суперконденсатора (ГСК). Для фарадеївського електроду ГСК можуть бути використані матеріали з шпінельною структурою, зокрема, складні літійовані оксиди марганцю, які у поєднанні з нанопористим вуглецем здатні забезпечити високі питомі характеристики. Однак, шпінель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  характеризується фазовою нестабільністю в процесі інтеркаляції літію і вирішити цю проблему можна шляхом модифікації ґратки методом заміщення марганцю елементами заліза без спотворення кристалічної ґратки та зміни її просторової симетрії. Однак, синтез монофазної залізовмісної шпінелі є технологічно складним завданням, оскільки передбачає використання високої температури, а це призводить до росту кристалітів та зменшення питомої площі поверхні матеріалів. І завдання тут зводиться до підбору таких умов синтезу та вмісту елемента заміщення, при яких буде забезпечена розвинута морфологія зразків з максимальним вмістом шпінельної фази, що вимагає пошуку концентраційно-температурних областей фазової діаграми оксидних твердих розчинів на основі літію, марганцю та заліза, при яких можливе формування монофазної шпінелі за якомога нижчої температури. А, тому, вивчення впливу методів і технологічних умов отримання електродних матеріалів ГСК на їх фізико-хімічні

властивості та морфологію поверхні при їх використанні в електрохімічних гібридних системах і стало головною метою даної роботи.

Дисертаційна робота виконувалась у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» в рамках наукової теми № 0116U003563 «Гібридні електрохімічні конденсатори на основі нанопористого вуглецю та літійвмісної шпінелі» і є складовою досліджень пов'язаних із науковою тематикою МОН України.

Для вирішення поставлених завдань у роботі було використано X-променевий структурний та фазовий аналізи, адсорбційна порометрія, скануюча електронна мікроскопія, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціометрія, гальваностатичне переривчасте титрування, застосовано відповідне програмне забезпечення для аналізу результатів експерименту (FullProff, FindIt, Zview) та їх математичної обробки.

До найбільш важливих і нових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, можна віднести:

- вперше показано, що 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 з нижчим рівнем рН=4, в яких вже при температурі відпалу 870 К можливим є утворення тільки залізовмісної шпінелі  $\text{LiMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ;
- вперше встановлено, що величина провідності систем Li-Mn-Fe-O підвищується зі збільшенням вмісту шпінельної фази, причому максимальною провідністю володіють зразки, в яких відношення концентрації заліза в октаедричних та тетраедричних позиціях  $C(\text{Fe}_{\text{окта}}) / C(\text{Fe}_{\text{тетра}})$  є максимальним;
- для шпінелевмісних систем Li-Mn-Fe-O, синтезованих при різних значеннях рН, вперше виявлено здатність до їх інтеркаляції йонами  $\text{Li}^+$  у водних розчинах  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$  та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  при струмах 0.5-10 С. Встановлено, що для системи  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$ , синтезованої при 1070 К, максимальні значення питомої ємності, енергії та потужності становлять 50 А·год/кг, 45 Вт·год/кг та 110 Вт/кг, відповідно;
- з аналізу даних гальваностатичного переривчастого титрування для гібридної конденсаторної системи розраховано коефіцієнт дифузії в структуру активного матеріалу фарадеївського електрода; показано, що його значення знаходиться в межах  $10^{-10}$ - $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  незалежно від використаного літійвмісного електроліту;

- встановлено, 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, що зумовлює збереження досягнутих розрядних характеристик протягом 500 циклів роботи;
- 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 1С.

Робота має неабияке практичне значення, де отримані цікаві з точки зору практичного впровадження досліджуваних систем дані щодо можливості їх ефективного функціонування в пристроях генерації енергії високої потужності, що робить можливим їх застосування в джерелах живлення електронних пристроїв та транспортних засобів на електричному приводі.

Значимість особистого внеску дисертанта у публікаціях із співавторами полягає у плануванні дослідження та виборі методів для розв'язання поставлених завдань, проведенні експериментальних досліджень, участі в аналізі та інтерпретації отриманих результатів, написанні та оформленні публікацій, формуванні узагальнюючих положень та висновків.

Наукові результати дисертаційного дослідження вчасно опубліковані та викладені в 13 наукових працях, зокрема у 8 статтях, 4 з яких опубліковані в журналах, що належать до переліку міжнародної наукометричної бази Scopus, 1 патенті на корисну модель, а також 4 матеріалах та тезах конференцій.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих наукових праць, та дає повну уяву про зміст дисертації, в ньому викладено основні ідеї і висновки, вказано на внесок автора у розробку та вирішення досліджуваних проблем, ступінь новизни та практичну значимість одержаних результатів. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням у рамках поставленого завдання.

Робота складається зі вступу, 4-х розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, викладена на 154 сторінках, містить 91 рисунок, 11 таблиць, бібліографічний список включає 150 літературних джерел.

У вступі науково обгрунтовано вибір теми дисертації, її актуальність, окреслено основні завдання дослідження, описано об'єкт та предмет дослі-

дження, основні експериментальні методики, що використані в ньому, а також подано дані про структуру та обсяг дисертації.

**Перший розділ** присвячений критичному та детальному оглядах літератури щодо особливостей функціонування ГСК, їх переваг над літійовими акумуляторами та симетричними конденсаторними системами, а також описані технологічні особливості побудови промислових суперконденсаторів. Продемонстровано сучасні технологічні підходи до формування промислових гібридних електрохімічних систем, зокрема використання композитів, апробацію нових методів нанесення електродного матеріалу на струмознімач, а також представлені основні робочі характеристики таких конденсаторів при їх використанні в різних пристроях.

У **другому розділі** описані фізико-хімічні та технологічні особливості формування матеріалів для електродів гібридних суперконденсаторів, методики покращення їх структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей. Описані теоретичні основи експериментальних методів, використаних в роботі, та особливості їх застосування до досліджуваних матеріалів та макетів гібридних систем. У розділі наведено опис методики конструювання трьохелектродних комірок та гібридних суперконденсаторів на основі синтезованих матеріалів та описано застосування електрохімічних методик дослідження ефективності їх роботи.

У **третьому розділі** представлені результати дослідження впливу активації та умов формування вуглецевого матеріалу на його ємнісні характеристики, а також представлений всебічний аналіз структури, морфології та електропровідності різних фазових конфігурацій полідисперсних систем Li-Mn-Fe-O. Встановлена максимальна величина питомої поверхні для карбонізованих за різних температур вуглеців, яка становить  $670 \text{ м}^2/\text{г}$  у випадку відпалу за температури 970 К. За свідченням автора, максимальне значення розрядної ємності зафіксовано для вуглецю, активованого за температури 970 К на рівні 180 Ф/г при струмі 10 мА, а збільшення струму розряду до 100 мА призводить до зменшення ємності до 121 Ф/г. У розділі детально описано залежність структурно-морфологічних характеристик від умов синтезу та вмісту заліза для складних літій-марганцевих оксидів.

У **четвертому розділі** наведені дані про електрохімічне тестування трьохелектродних комірок на основі синтезованих шпінелевмісних матеріалів та нанопористого вуглецю у водних електролітах та розраховані їх питомі інтеркаляційні характеристики. Встановлено, що максимальною питомою ємністю володіють матеріали з найвищим вмістом шпінельної фази, в якій залізо займає октаедричні позиції в кристалічній ґратці. Для сформованих активних

матеріалів фарадеївського електрода та активованого вуглецю сформовані макети гібридних суперконденсаторів та проведено їх тестування в умовах різних заряд-розрядних струмів. Встановлено, за свідченням автора, збереження ефективності циклювання конденсаторів протягом 500 циклів роботи незалежно від прикладеного струму розряду.

Таким чином, на основі проведеного аналізу основного змісту дисертаційної роботи можна зробити висновок про те, що основна її мета досягнута завдяки успішному виконанню завдань роботи. Завдання та методи досліджень кожного розділу пов'язані між собою та підпорядковані основній меті дисертаційного дослідження. Достовірність результатів роботи забезпечена вдалим поєднанням взаємодоповнюючих експериментальних методів досліджень, у тому числі, результативною реалізацією технологічного циклу. Робота носить цілісний характер, оскільки передбачає розробку технології одержання матеріалу, вивчення його властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів для конкретних практичних цілей накопичувачів електричної енергії.

До недоліків дисертаційної роботи можна віднести:

1. При аналізі електропровідності отриманих гетерофазних систем на основі складних залізовмісних оксидів марганцю(с. 90) враховано тільки параметри шпінельної фази та її вміст, поряд з цим не вказано, який вклад в електропровідність вносять додаткові фази (оксид заліза, залізо-марганцевий оксид).
2. Електрохімічні параметри, отримані для шпінелевмісних систем в трьох-електродній комірці є суттєво вищими, ніж при тестуванні цих матеріалів в гібридних суперконденсаторах (с. 97), однак, на причину цього в тексті дисертаційної роботи чітко не вказано, зокрема, незрозуміло з чим конкретно автор пов'язує такий ефект (технологічні фактори, особливості електрохімічних процесів на електродах тощо)?
3. Оскільки, згідно з дисертаційним дослідженням (с. 114), найвищі параметри ємності та електричної енергії показали матеріали з низьким вмістом заліза в системах Li-Mn-Fe-O, то виникає запитання, чи було досліджено незаміщену літій-марганцеву шпінель, синтезовану тим же методом? Якщо ні, то чим автор аргументує дослідження тільки залізовмісних систем без порівняння з вихідною шпінеллю  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ?
4. Розрахунок коефіцієнта дифузії літію в структуру анода методом гальваностатичного титрування здійснено для макетів конденсаторів(с. 119), однак, чи враховано при цьому роль електрода конденсаторного типу (нано-

пористого вуглецю) і чи можна вважати, що розрахований коефіцієнт дифузії відноситься саме до впровадження йонів літію в шпінельну матрицю?

Однак, наведені недоліки не стосуються основних результатів і висновків та не впливають на загальну досить позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Тому, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю, що дисертаційна робота Бойчук Тетяни Ярославівни "Механізми накопичення заряду в гібридних електрохімічних системах нанопористий вуглець-шпінелевмісні системи Li-Mn-Fe-O", представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні, відповідає вимогам Міністерства освіти і науки України, викладеним в "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 (зі змінами відповідно до постанови Кабінету Міністрів України № 656 від 19.08.2015), що пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор – Бойчук Тетяна Ярославівна – заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

#### Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
завідувач відділу фізико-математичного  
модельювання низьковимірних систем  
Інституту прикладних проблем механіки  
і математики ім.Я.С.Підстригача НАН України

 Д.І.Попович



Підпис *Поповича Д.І.*  
засвідчую  
Ст. інсп. ВК *Д.І.П.*  
" 17" " 01" 2017р.

реєстраційний національний  
код України 03.02.103  
*01 01 2017*