

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20.051.097
Прикарпатського національного
університету
імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Ільницькому Роману
Васильовичу
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

ВІДГУК

кандидата фізико-математичних наук, доцента кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені Є.О. Патона Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" **Яворського Юрія Васильовича** на дисертаційну роботу **Іванічка Олега Миколайовича** «**Механізми накопичення заряду асиметричними системами на основі вуглецевого матеріалу різної морфології і структури**», подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми

Однією із найважливіших проблем, які стоять перед науковцями сьогодення України та світу є отримання, перетворення та зберігання електричної енергії. Будучи взаємопов'язаними вони, загалом, визначають стратегію технічного і технологічного розвитку, що базується на наявному рівні функціонального енергозабезпечення. В цьому контексті бурхливий розвиток альтернативної енергетики, таких як сонячні батареї, актуалізував задачу створення ефективних високопотужних систем акумулювання і зберігання енергії в денний час доби та її віддачі в нічний. Тому загальне зростання світового споживання енергії та виснаження традиційних джерел енергії роблять розробку нових енергоефективних технологій та систем надзвичайно актуальною. Накопичувачі енергії є ключовим компонентом багатьох енергозберігаючих пристроїв чи систем, які використовуються в електромобілях, портативній електроніці та системах відновлюваної енергетики. Поряд зі своїми перевагами (висока ємність), традиційні акумулятори, такі як літій-іонні чи літій полімерні, мають ряд недоліків, таких

як низька швидкість та не велика кількість циклів заряду/розряду, що обмежують їх широке використання в енергозберігаючих технологіях, які потребують високих пускових струмів та термінів експлуатації. З іншої сторони традиційні конденсатори володіють низькою ємністю. Тому дуже імовірним шляхом вирішення цієї проблеми є застосування так званих суперконденсаторів симетричного і асиметричного типів з ємнісним чи псевдоємнісним механізмом накопичення енергії. Зокрема, асиметричні суперконденсатори (АСК), де електроди мають різну морфологію та структуру, можуть демонструвати покращені характеристики накопичення заряду, такі як швидша зарядка/розрядка та краща циклічна стійкість. Тому, дослідження АСК на основі вуглецевих матеріалів може призвести до створення нових накопичувачів енергії з високою продуктивністю, в тому числі ємністю, та тривалим терміном експлуатації. Проте, розробка таких пристроїв на основі вуглецевих матеріалів з оптимальними характеристиками накопичення заряду є досить складним завданням, яке потребує глибокого розуміння механізмів накопичення заряду в таких матеріалах. Це зумовлює необхідність в проведенні комплексних наукових досліджень по створенні нових та модифікації загально відомих методів, які спрямовані на оптимізацію морфології та структури електродів на вуглецевих матеріалів з високими електрохімічними характеристиками.

Оскільки, закономірності фізичних процесів, що забезпечують ефективно накопичення заряду та деякі аспекти проблеми для накопичувачів енергії вивчені недостатньо, то дисертаційна робота Іванічка О.М., яка спрямована на комплексне з'ясування впливу структурно-морфологічних особливостей і властивостей приповерхневих шарів пористих вуглецевих матеріалів на процеси накопичення електричної енергії, знаходження термодинамічних і кінетичних закономірностей процесів, перебіг яких забезпечує зростання густини енергії і потужності АСК є абсолютно актуальною.

Наукова новизна

В дисертаційній роботі Іванічка О.М. проведено комплекс важливих досліджень впливу структури і властивостей пористого вуглецевого матеріалу на кінетичні і термодинамічні закономірності процесів ємнісного накопичення енергії у водному електроліті. Серед найбільш значимих наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, можна виділити наступні:

1. Проведено оптимізацію умов і режимів відносно простого методу термічної карбонізації і активації вихідної сировини рослинного походження в інтервалі температур від 400 до 1000 °С для отримання пористих вуглецевих

матеріалів з високою питомою площею поверхні. Показано, що змінюючи термодинамічні умови отримання ПВМ вони характеризуються різною морфологією та розподілом пор за розмірами. Карбонізація при температурі 800 °С дозволяє отримати ПВМ з питомою площею поверхні до 237 м²/г. Досліджено зміну фрактальної та пористої структури ПВМ в залежності від температури отримання. Встановлено залежність середнього розміру графітових фрагментів від температури карбонізації і показано, що зменшення середнього поперечного розміру графітових фрагментів від 9,86 нм до 8,02 нм відбувається у процесі карбонізації при зростанні температури від 400 до 800 °С.

2. Встановлено, що первинна карбонізація рослинної біомаси при температурі 800 °С дає можливість отримати електродний матеріал для суперконденсаторів на основі ПВМ з питомою ємністю 97 - 121 Ф/г в діапазоні робочих струмів до 100 мА при максимальній напрузі заряду/розряду 1 В в водному електроліті (33% водному розчині КОН).

3. Встановлено, що додаткова термічна активація вуглецевого матеріалу при 400°С протягом 2 год збільшує питому площу поверхні і як наслідок питому ємність електродного матеріалу суперконденсатора до 110 - 130 Ф/г при розрядному струмі 2 - 50 мА та максимальній напрузі заряду 1 В.

4. Отримано мезопористі вуглецеві матеріали з питомою площею поверхні 734 - 1385 м²/г шляхом оптимізації умов термохімічної активації ортофосфорною кислотою сировини рослинного походження. Показано, що отримані ПВМ демонструють високі значення питомої ємності (122-140 Ф/г) у діапазоні струмів розряду від 5 до 100 мА.

5. На основі отриманих різними методами активації ПВМ сформовано лабораторні макети асиметричних суперконденсаторів та досліджено їх питомі ємнісні і енергетичні характеристики. Показано, що збільшення маси одного електроду (аноду) призводить до зростання питомих ємнісних і енергетичних характеристик відповідних пристроїв на 15 % внаслідок збалансування накопиченого заряду між електродами. Асиметричні конденсатори сформовані з різних ПВМ та різною масою електродів демонструють високі значення питомих ємності і енергії при зарядних/розрядних струмах до 100 мА.

Особливістю даної дисертаційної роботи є її **практична цінність**, адже в ній описано та запропоновано відносно прості методи отримання пористих вуглецевих матеріалів, які можуть бути рекомендовані для формування електродів електрохімічних конденсаторів симетричного і асиметричного типу.

Достовірність і обґрунтованість наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, базується на:

- використанні сучасних експериментальних методів дослідження,

зокрема таких як СЕМ аналіз, низькотемпературна порометрія, Х-променеві дифрактометрія та флуоросцентний аналіз, комбінаційне розсіювання світла, інфрачервона спектроскопія, імпедансна спектроскопія, вольтамперометрія, хронопотенціометрія та засоби математичної обробки результатів експерименту;

Сформульовані висновки логічно виходять зі змісту дисертаційної роботи і підтверджуються великим обсягом експериментальних даних одержаних на великій кількості дослідних зразків, а також теоретичним обґрунтуванням і повним практичним підтвердженням.

Отримані результати наукових досліджень, дозволяють їх використання як в подальших наукових роботах та проєктах, так і в рекомендація для промислового виробництва електродного матеріалу для асиметричних суперконденсаторів.

Як і кожна наукова робота, розглянута дисертація не позбавлена певних **недоліків**. Серед них основними є наступні:

1. У вступі (стор. 18) сказано: «...що збільшення температури карбонізації біомаси призводить до зменшення питомого опору отриманого вуглецевого матеріалу більше ніж на 8 порядків.». Проте, не цілком зрозуміло наскільки велика різниця в температурі активації для такої суттєвої зміни питомого опору, тим паче вона може змінюватись в досить вузькому діапазоні температур активації. Тому тут потрібно було вказати зміни температури – "від ... до ..." або "на ...", що є наведено в основному тексті дисертації. Далі на цій же сторінці сказано, що «...отримано мезопористі вуглецеві матеріали з питомою поверхнею 734 - 1385 м²/г, які володіють питомими ємнісними характеристиками 122 - 140 Ф/г при струмах розряду 5 - 100 мА.» Знову ж таки, бажано було б конкретизувати, якій температурі активації відповідають максимальні значення питомої поверхні та питомої ємності, адже вказано діапазони значень, а дане уточнення дозволило б краще зрозуміти залежність впливу температури термохімічної активації на структуру та ємнісні характеристики вуглецевого матеріалу.
2. На стор. 33 та в підписі в Рис. 1.6. вказано визначення «Карбід вуглецю», а за посиланням [59], яке використовує автор, йде мова про карбід молібдену.
3. У роботі на стор. 87 сказано: «...здійснювали додаткову термічну активацію при температурі 400 °С...». Чи не схоже це більше на процес кальцинування, ніж на активацію?

4. Не обґрунтовано, чому для додаткової термічної активації була обрана температура 400 °С? В якій атмосфері здійснювалася така термічна активація?
5. Подекуди на рисунках (рис. 3.11, 3.12, 3.15, 4.22) спостерігаються стрімкі зміни отриманих експериментальних результатів, проте автором проводиться просто констатація фактів або опис отриманих даних, без опису їх фізичної природи та взаємозв'язку із результатами досліджень отриманих іншими методами. Було б добре, щоб дані зміни були більш детально описані та обґрунтовані. Наприклад з рис. 4.17 б зразок СА53 має відмінну тенденцію зниження ємності (більш стрімке зниження) ніж СА51 та СА52 проте автор цього не відмічає в тексті та не пояснює. Те саме стосується тенденції зміни опору на рис 4.18. З чим це пов'язано?
6. На рисунках 3.19 та 3.28 представлено результати СЕМ дослідження тільки одного зразка із цілої серії. Було б добре представити СЕМ зображення для обох систем цілком, щоб було наочно видно зміну морфології ПВМ при зміні температури отримання та терміну додаткової термічної активації.
7. На стор. 137 констатовано, що «використання в даній системі ПВМ NP3 в якості анода з вдвічі більшою масою, дозволило збільшити відповідні значення ємності при високих струмах розряду в середньому на 15%.» але не описано її причину.
8. Для пористих вуглецевих матеріалів електропровідність визначається не тільки розглянутим у роботі стрибковим механізмом, а й тунелюванням носіїв електричного заряду крізь проміжки між вуглецевими частинками, які виконують роль потенціальних бар'єрів. Від висоти та ширини таких бар'єрів залежить, в цілому, електропровідність пористого матеріалу, що бажано було б проаналізувати.
9. В роботі зрідка зустрічаються незначні неточності, орфографічні та друкарські помилки.

Однак вказані зауваження відносяться до питань, які знаходяться поза межами головного напрямку дисертаційної роботи і не впливають на її цінність в цілому. Робота складається зі вступу, 4-х розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків. Дисертація викладена на 163 сторінках, містить 84 рисунків, 21 таблицю. Бібліографічний список включає 175 літературних джерел.

Результати досліджень, які описані в дисертації, з необхідною повнотою викладені у 13 наукових публікаціях. Серед них: 4 статті, опубліковані у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus, та апробована виступами на 9 міжнародних конференцій.

Опубліковані праці дозволяють простежити шлях від постановки задач до алгоритму їх вирішення і отримання та пояснення результатів досліджень. Аналіз змісту дисертації та опублікованих автором робіт свідчить про те, що наукові положення, висновки і рекомендації опубліковані в повному об'ємі та обговорені на міжнародних і вітчизняних науково-практичних конференціях. Таким чином, робота, яка рецензується, достатньо повно проаналізована і позитивно оцінена рядом спеціалістів та науковців як в Україні так і за її межами.

Заклучна оцінка дисертаційної роботи

На підставі вище викладеного вважаю, що дисертаційна робота Іванічка О.М. «Механізми накопичення заряду асиметричними системами на основі вуглецевого матеріалу різної морфології і структури» є завершеною науково-дослідницькою роботою, в рамках поставленого завдання вона виконана на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних та теоретичних методів аналізу. За рівнем, актуальністю, новизною, об'ємом дисертація відповідає всім вимогам МОН України: «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 (зі змінами) та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), які пред'являються до дисертацій, а її автор Іванічок О.М., заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри фізичного матеріалознавства
та термічної обробки Національного
технічного університету України
"Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського"



[Handwritten signature]

Юрій ЯВОРСЬКИЙ

Підпис доц. каф. ФМТО Яворського Ю.В. завіряю.

Перший заступник директора
НН ІМЗ ім. Є.О. Патона

[Handwritten signature]

Анатолій МІНІЦЬКИЙ