

**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

офіційного опонента, доктора технічних наук, старшого дослідника, професора
Національного Університету «Львівська політехніка»

Іващишина Федора Олеговича

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 роботи

Важливе місце серед накопичувачів електричної енергії в останні роки займають електрохімічні конденсатори, електроди яких виготовлені з пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ), що мають велику (більшу за 400 м²/г) питому площу поверхні. Це є, насамперед, суперконденсатори (СК), питома електрична ємність яких визначається характеристиками електродів, типом електроліту, формою і матеріалом колекторів струму та сепараторів. Енергетика і кінетика електродних процесів, які відбуваються в зоні між електродами в пристроях, що працюють за принципом заряду-розряду подвійного електричного шару, є визначальною для створення суперконденсаторів. Такі конденсатори мають як переваги (велику питому потужність), так і недоліки (нижчу питому енергію) у порівнянні з іншими накопичувальними пристроями. Тому потрібно розробляти принципово нові підходи для збільшення питомих ємнісних і енергетичних характеристик СК. Одним із підходів є концепція асиметричного суперконденсатора, яка полягає, або в поєднанні двох різних пористих вуглецевих матеріалів в одному пристрої, або вуглецевих електродів різної маси.

Важливим завданням у цій сфері є створення нових електродних матеріалів, які поєднують в собі оптимальні структурно-морфологічні та електрохімічні властивості, а також високу питому електропровідність, що дозволить покращити характеристики асиметричних суперконденсаторів. Шляхом експериментального підбору електродних матеріалів та їх маси можна забезпечити покращення

кінетичних характеристик електродних процесів в асиметричних СК. Встановлення механізмів накопичення заряду в таких системах на їх експлуатаційні характеристики є важливою науково-практичною проблемою, на вирішення якої спрямована дисертаційна робота Іванічка О. М. Встановлення зв'язку між режимами отримання пористого вуглецевого матеріалу з їх структурою, морфологією, електропровідними та електрохімічними властивостями визначає наукову цінність роботи.

Наукова новизна дисертаційної роботи визначається тим, що відповідно до її мети вперше розроблені науково-обґрунтовані способи отримання ПВМ з різними структурно-морфологічними характеристиками для електродів СК, досліджено електрохімічну поведінку отриманих ПВМ у 33 % водному розчині КОН, сформовано АСК та показано перспективність використання отриманих вуглецевих матеріалів для даних пристроїв.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці способу отримання пористих вуглецевих матеріалів, які можуть бути використані у подальшій науково-дослідницькій роботі.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

За змістом дисертація Іванічка Олега Миколайовича «Механізми накопичення заряду асиметричними системами на основі вуглецевого матеріалу різної морфології і структури» представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, який містить 175 найменувань, та додатків. Обсяг дисертації 163 сторінки, в тому числі 84 рисунки і 21 таблиця. Матеріали дисертації опубліковані в 4 наукових статтях у фахових виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus, та оприлюднені на 9 міжнародних і всеукраїнських конференціях.

Значна кількість цікавих експериментальних результатів, які в дисертаційній роботі систематизовані та проаналізовані на сучасному рівні, їх продумана інтерпретація свідчать про достатньо високу професійну кваліфікацію автора.

Достовірність отриманого в роботі наукового матеріалу підтверджується статистичним підходом до його обробки, використанням ряду сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження та програмного забезпечення для математичної обробки результатів експерименту. Зокрема, для аналізу структури в дисертації використано методи X-променевої дифрактометрії та комбінаційного розсіювання світла. Поряд з цим застосовано: методи сорбції азоту, ІЧ-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії та X-променевого флуоросцентного аналізу. Для дослідження електрохімічних характеристик ПВМ та симетричних і асиметричних СК на їх основі використовували методи

імпедансної спектроскопії, вольтамперометрії, хронопотенціометрії.

Серед основних оригінальних наукових результатів, одержаних дисертантом в роботі, слід відмітити наступні:

– Оптимізовано умови і режими термічної карбонізації і активації вихідної сировини рослинного походження для отримання пористих вуглецевих матеріалів з високою питомою площею поверхні. Показано, що в залежності від температури отримання ПВМ володіють різною морфологією та розподілом пор за розмірами. Карбонізація при температурі 800 °С дозволяє отримати ПВМ з питомою площею поверхні до 237 м²/г та сумарним об'ємом пор 0,133 см³/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 до 8,02 нм відбувається у процесі карбонізації при зростанні температури 400 - 800 °С.

– Показано, що збільшення температури карбонізації вихідної сировини призводить до зменшення питомого електроопору ПВМ більше ніж на 8 порядків та зростання електропровідності матеріалу, максимальне значення якої 210 Ом⁻¹·м⁻¹ досягається при температурі 1000 °С.

– Встановлено, що первинна карбонізація рослинної біомаси при температурі 800 °С дає можливість отримати ПВМ з питомою ємністю 97 - 121 Ф/г в діапазоні робочих струмів 5 - 100 мА при максимальній напрузі заряду/розряду 1 В в 33% водному розчині КОН.

– Показано, що додаткова термічна активація ПВМ при 400 °С сприяє розвитку його мезопористої структури з відносним вмістом мезопор ~75-78 % та дозволяє збільшити його питому поверхню в 2 рази. Встановлено, що збільшення тривалості додаткової активації ПВМ призводить до зменшення значень середнього поперечного розміру частинок графітових фрагментів від ~8 до ~5 нм.

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

– 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 5 - 100 мА.

– Для отримання інформації про механізми накопичення заряду на межі ПВМ/електроліт в залежності від умов синтезу, застосовувався метод імпедансної спектроскопії для усіх отриманих вуглецевих матеріалів. Запропоновані ЕЕС для опису електрохімічних процесів, що відбуваються в системі ПВМ/електроліт, які добре узгоджуються з результатами імпедансної спектроскопії. Подана фізична інтерпретація елементів ЕЕС та показано, що переважаючим механізмом

накопичення заряду є заряд/розрядні процеси на подвійному електричному шарі.

– На основі отриманих різними методами ПВМ сформовано лабораторні макети асиметричних суперконденсаторів та досліджено їх питомі ємнісні і енергетичні характеристики. Показано, що збільшення маси 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.

Особистий внесок дисертанта в виконану роботу полягає в аналізі літературних джерел, плануванні методів і виконанні основного обсягу експериментальних даних, участі в написанні статей та дисертації.

Сформульовані в дисертаційній роботі наукові положення, висновки та узагальнення ґрунтуються на вагомому обсязі експериментального матеріалу. Висновки по роботі в цілому відповідають поставленій меті та змісту дисертації. Результати дисертаційної роботи відповідають змісту опублікованих у фахових журналах статей.

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною. У той же час в опонента є деякі зауваження і побажання:

1. На стор. 68 дисертації вказано, що «У роботі зразки вуглецевих матеріалів отримували методом термічного впливу в атмосфері залишкових газів ...». Проте у тексті дисертації і, зокрема, у розділі 2.1, де описані різні методи активації пористих вуглецевих матеріалів, не пояснено, що мається на увазі під «атмосферою залишкових газів» і було б доречно зробити пояснення самого процесу карбонізації/активації в такій атмосфері.

2. У роботі (стор. 68) зазначено, що для карбонізації «шкарлупу горіхів засипали в автоклав та поміщали у піч, де нагрівали до заданої температури». Який це тип автоклава? Чи може він витримати температуру до 1000 °С? З якого матеріалу він виготовлений?

3. У таблицях 3.1 і 3.8, на стор. 69 і 98 відповідно, наведено значення насипної густини для зразків ПВМ. Проте надалі ці значення більше не використовуються. З якою метою були зроблені дані вимірювання?

4. Для практичного використання результатів досліджень бажано було б у роботі проаналізувати, якою мірою структура та лігатура вихідної рослинної сировини впливає на формування пористої структури при її карбонізації та активації.

5. У четвертому розділі представлені електрохімічні дослідження системи ПВМ/електроліт, а також симетричних та асиметричних суперконденсаторів. В роботі демонструються експериментальні потенціодинамічні і гальваностатичні заряд/розрядні криві для даних систем при різних швидкостях сканування та різних струмах заряду/розряду відповідно. Проте відсутня інформація чи представлені

дані є лише першим циклом відповідних досліджень, чи другим, чи середнім значенням кількох циклів? Не наведено також результатів циклічної повторюваності отриманих потенціодинамічних кривих. Чи проводилися такі дослідження?

6. Висловлюю зауваження і технічного характеру. Дисертація добре написана і оформлена, однак зовсім уникнути описок та недоглядів авторові не вдалося.

Однак, вказані вище наведені зауваження та недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

Висновок. Аналізуючи дисертаційне дослідження Іванічка О. М. «Механізми накопичення заряду асиметричними системами на основі вуглецевого матеріалу різної морфології і структури» можна стверджувати, що робота є комплексною, завершеною, має як наукове, так і практичне значення. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Робота повністю відповідає усім 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., безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, старший дослідник,
професор Інституту прикладної математики
та фундаментальних наук
Національного університету
«Львівська політехніка»



Федір ІВАЩИШИН

Підпис д.т.н., старшого дослідника Федора Іващишина засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»
к.т.н., доцент



Роман БРИЛИНСЬКИЙ