

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Венгриня Богдана Ярославовича

"Механізми впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їхній межі з електролітом",

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми дисертації. Розробка нових матеріалів, використання яких у пристроях генерування, перетворення і накопичення енергії, що веде до суттєвого підвищення ефективності останніх, є одним із найважливіших завдань сучасного матеріалознавства. Високопористі біовуглецеві матеріали, які можна отримати шляхом активаційної карбонізації природної сировини, біоморфна SiC-кераміка і нанокompозити на її основі привертають значну увагу дослідників, завдяки унікальності їх властивостей, екологічній чистоті та широким можливостям практичного застосування.

Проте, незважаючи на можливість широкого використання таких нанопористих вуглеців та композитів, на сьогодні вони досліджуються переважно на емпіричному рівні, а саме на встановленні взаємозв'язку між особливостями розподілу пор за їхнім розміром, складом і кількістю поверхневих функціональних груп і ефективністю ємнісного чи псевдоємнісного накопичення енергії на їх межі з електролітом. Практичне, цілеспрямоване застосування високопористих біовуглецевих матеріалів, які забезпечують високі значення питомої ємності, потужності, довговічності суперконденсаторів, літій-іонних акумуляторів, редокс-накопичувачів потребує не лише розробки наукового підґрунтя створення таких матеріалів, але і з'ясування механізмів співвідносного впливу пористої структури, яка має фрактальну природу, і електронної будови нанопористих біовуглеців на

ефективність накопичення енергії, що дозволить виробити алгоритми їх спряження в єдиній структурі.

Таким чином, тема дисертаційної роботи **Венгрин Б.Я.**, яка присвячена вирішенню цієї важливої фундаментальної і прикладної задачі є беззаперечно актуальною.

Актуальність роботи підтверджується також тим, що викладені результати були отримані під час планових науково-дослідних робіт кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету "Львівська політехніка" в рамках держбюджетних та госпдоговірних тем: "Інтеркаляційні наноструктури спінтроники: технологія, фізика, моделювання процесів" (номер державної реєстрації 0108U000382), "Фізико-технологічні засади формування ієрархічних та супрамолекулярних структур молекулярної енергетики і наноелектроніки" (номер державної реєстрації 0110U001103), "Інтеркаляційна кристалонаноінженерія екологічно безпечних мінералів для створення пристроїв надвисокоємкого генерування і накопичення електричної енергії" (номер державної реєстрації 0112U001203), "Фізичні процеси і їх математичне моделювання у наногібридизованих структурах пристроїв сенсорики і накопичення енергії" (номер державної реєстрації 0113U003189), "Фізико-технологічні засади створення наноструктур для квантового генерування і акумулювання електричної енергії" (номер державної реєстрації 0115U00438), "Пошук нових підходів до створення літєвих джерел нового покоління" (номер державної реєстрації 0106U001761), "Електрохімічні системи перетворення і безпосереднього акумулювання сонячної енергії: нові підходи, процеси та пристрої для їх реалізації" (номер державної реєстрації 0103U004639).

Достовірність та обґрунтованість отриманих результатів та висновків забезпечується аргументованою постановкою експериментальних та теоретичних задач, використанням фізично обґрунтованих сучасних експериментальних методик досліджень і моделей досліджених явищ. Переважна більшість експериментальних результатів отримана на основі

загальноновизнаних методів, використання яких супроводжується ретельним аналізом можливих помилок.

Дисертаційна робота Венгрина Б.Я. "Механізми впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їхній межі з електролітом" має традиційну структуру і складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел; викладена на 170 сторінках комп'ютерного тексту, містить 103 рисунки, 13 таблиць. Список використаних джерел складається з 155 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

Мета роботи сформульована, як встановлення фізичних закономірностей впливу домішкової енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих вуглецевих матеріалів на процеси емнісного і псевдоемнісного накопичення енергії на їхній межі з електролітом, з'ясування їх співвідносного вкладу та знаходження технологічних умов забезпечення їх спряження, що на практиці дозволило б суттєво покращити параметри молекулярних накопичувачів енергії і псевдоконденсаторів.

Перший розділ дисертаційної роботи присвячений огляду та аналізу значної кількості літературних джерел, щодо дослідження структури та властивостей нанопористих вуглеців та методів їх модифікації. Було досить детально розглянуто основні фізико-хімічні процеси в подвійному електричному шарі межі розділу нанопористого вугілля з електролітом, параметри молекулярних накопичувачів енергії, тенденції зміни структури подвійного електричного шару та ефективності енергонакопичення в ньому після фізичних методів модифікування нанопористого вугілля.

Поряд з цим, значна увага була сконцентрована на критичному аналізі фізичних процесів в редокс-конденсаторах та шляхах підвищення ефективності псевдоемнісного накопичення енергії.

У *другому розділі* наведено детальний опис експериментальних методів, які дисертант використовував в процесі досліджень.

У *третьому розділі* наведено результати досліджень особливостей впливу ультразвукової обробки нанопористих біовуглеців, отриманих активаційною карбонізацією деревини (ДБВ) та фруктових кісточок (ФБВ) на їх поруватість, фрактальну та електронну будову, фазовий склад, ємнісне накопичення енергії в суперконденсаторах.

Було встановлено, що запропонована в роботі ультразвукова обробка нанопористого вугілля дозволяє ефективно контролювати домішки і перерозподіл дефектів, існуючих на поверхні матеріалу і які несуть відповідальність за формування поверхневих електронних станів, зміну поруватості та фрактальної розмірності. Показано, що зміни параметрів подвійного електричного шару безпосередньо пов'язані зі зміною фрактальної розмірності, яка у свою чергу при відповідних режимах ультразвукового опромінення збільшує перколяційну рухливість носіїв заряду. Значне покращення експлуатаційних характеристик зумовлене суттєвим зниженням після ультразвукового опромінення сталої часу $R_{SC}C_{SC}$ – ланки області просторового заряду загалом та опору R_{SC} зокрема. Показано, що зміни параметрів подвійного електричного шару безпосередньо пов'язані зі зміною фрактальної розмірності, яка у свою чергу при відповідних режимах ультразвукового опромінення збільшує перколяційну рухливість носіїв заряду, тобто ультразвукова модифікація є зручним, дешевим і ефективним способом підвищення питомої ємності і потужності суперконденсаторів на його основі.

В *четвертому розділі* представлені результати присвячені знаходженню фізичних критеріїв спряження пористої структури вуглецевих матеріалів з їх електронною будовою задля покращення кінетики поляризації об'ємного заряду у подвійному електричному шарі межі його розділу з електролітом та його щільності при запропонованому інтеркаляційному механізмі модифікації. В основній частині цього розділу йдеться про глибокий і повний аналіз факторів, які впливають на збільшення питомої ємності та потужності суперконденсаторів при застосуванні активованого

вуглецю інтеркаляційно модифікованого Ni^{2+} , Fe^{2+} чи Er^{2+} . Було встановлено, що вперше запропонована автором Ni^{2+} -інтеркаляційна модифікація забезпечує одночасну гідрофілізацію структури активованого вугілля та сильне зростання концентрації носіїв струму за рахунок інтеркаляції графітізованих включень та інжекції при цьому Ni^{2+} в структуру вугілля і спричиняє істотне збільшення питомої поверхні, що насамперед зумовлено зменшенням розмірів графітових нанокластерів, як первинних частинок фрактальних агрегатів. Показано, що в результаті можна очікувати зростання питомої ємності навіть до 70 %. Це пов'язано з ростом ємності області просторового заряду та зі зменшення кулонівського відштовхування між зарядами, що формують подвійний електричний шар. Fe^{2+} - і Er^{2+} -інтеркаляційні модифікації також ефективно гідрофілізують активований вуглець і одночасно значно збільшують густину носіїв струму.

П'ятий розділ присвячено дослідженню фізичних критеріїв реалізації та механізмів інтенсифікації псевдоємнісного накопичення енергії за участі нанопористого вуглецю та супрамолекулярних ансамблів на його основі.

В рамках запропонованої квантово-механічної моделі, яка враховує ефекти іонної асоціації, при умові розблокування межі розділу з електролітом щодо інтеркаляційної псевдоємності і критеріїв її появи, встановлено суттєвий вплив електронної будови на псевдоємнісне накопичення заряду в подвійному електричному шарі і отримано математичне співвідношення для розрахунку енергії сольватації іона в інтеркалятивних порах активованого вуглецю а також виведено математичні співвідношення, які можуть слугувати критеріями утворення псевдоємності. На основі імпедансних вимірювань запропоновано типові еквівалентні електричні схеми для блокуючого пористого електроду а також фарадеєвського накопичення заряду з робочими мезо- та мікропорами. Автор показав, що заміна від'ємного карбонового електроду в комірці симетричної конфігурації на цинковий електрод призводить до розширення додатної області поляризації $\text{C} < 18\text{-краун-ефір-6} >$, в результаті якого при потенціалах

0,4-1,24 В спостерігається ємнісне накопичення енергії, а при нижчих потенціалах від 0,4 В реалізується фарадеевське генерування енергії з еквівалентною псевдоємністю ~ 13350 Ф/г, якому відповідає дугоподібний характер діаграм Найквіста.

Підсумовуючи аналіз змісту роботи, можна виділити декілька елементів, що саме складають **наукову новизну дисертаційної роботи**:

- виявлено, що дія ультразвукового опромінення за рахунок стимульованого ним перерозподілу дефектів веде до суттєвої модифікації енергетичного спектру нанопористих біовуглецевих матеріалів. Встановлено, що характер та особливості змін домішкової енергетичної топології і фрактальної структури залежать від режимів ультразвукового опромінення;
- розкрито механізм найбільш ефективної цілеспрямованої зміни електронної будови аморфних нанопористих біовуглеців розробленим методом інтрузії *d*- і *f*- елементів, суть якого полягає у сильному зростанні густини станів на рівні Фермі, що разом з виявленим ефектом "адресного" інтеркалювання графітових нанокластерних включень, зумовлюючим ріст гідрофільності, веде до суттєвого зростання ефективності ємнісного накопичення енергії;
- знайдено взаємозв'язок взаємодій типу "замок-ключ" з перебігом ємнісного і псевдоємнісного накопичення енергії на межі розділу супрамолекулярних ієрархічних архітектур з електролітом. Зокрема, доведено, що впроваджений у нанопористий біовуглець, кавітанд налаштований на селективне зв'язування катіонів калію при контакті з K^+ - вмісним електролітом, зменшує активну поверхню, і відповідно - питому ємність. Натомість, у додатній області потенціалів він за рахунок модифікації поверхневих станів розблоковує її для фарадеевських процесів.

Дисертаційна робота **Венгриня Б.Я.** викладена доброю мовою, містить значну кількість ілюстративного матеріалу, добре оформлена у відповідності

до діючих вимог. Особливо можна відмітити значний об'єм експериментального матеріалу, отриманого автором роботи, що й відображено значною кількістю рисунків і таблиць.

Характеризуючи дисертаційну роботу Венгрина Б.Я. в цілому, можна стверджувати, що вона є завершеною науково-дослідною роботою, змістовна за послідовністю поданих результатів та їх теоретичним осмисленням, а отримані результати, висновки і рекомендації даної роботи в сукупності мають **безумовну наукову цінність.**

Практичне значення одержаних результатів полягає перш за все в фундаментальному характері досліджень. Отримані в роботі результати можуть бути використані при розробці та направленому синтезі нових активних матеріалів для молекулярних накопичувачів енергії і суперконденсаторів нового покоління. На основі отриманих в роботі результатів

- Підготовлено до впровадження операційні режими ультразвукової модифікації нанопористого вугілля різноманітного походження, яка є зручним, дешевим і ефективним способом підвищення питомої ємності і потужності суперконденсаторів. Наприклад, її застосування до деревного біовуглецю забезпечує підвищення його питомої ємності в 1,8 рази, виводячи її, тим самим, на рівень параметрів використовуваних сьогодні екологічно небезпечних синтетичних вугілля.
- Готовий до впровадження у виробництво суперконденсаторів новий інтеркаляційно-модифікований деревний біовуглець, який забезпечує питому ємність не меншу від 190 Ф/г, що майже в 2 рази перевищує відповідні значення для вуглецевих матеріалів, наявних на ринку.
- Вперше запропоновано застосовувати для іоністора новий тип структурної організації матерії – супрамолекулярний ансамбль ієрархічної архітектури C<18-краун-6>, який в поєднанні з Zn протиелектродом забезпечує функціональну гібридність

фарадеєвського струмоутворення при потенціалах $0 \div 0,4$ В з псевдоємністю ~ 13350 Ф/г та ємнісне накопичення енергії при потенціалах $0,4 \div 1,24$ В з електростатичною ємністю 80 Ф/г.

За результатами проведених при виконанні дисертаційної роботи досліджень автором **опубліковано** 31 роботу, з них 14 — статті в провідних наукових журналах, 2 — патенти, 15 — тези доповідей у матеріалах міжнародних конференцій. Представлені роботи та автореферат, в якому визначено **особистий внесок здобувача**, повністю відображають зміст та висновки дисертаційної роботи.

Разом з тим робота не позбавлена деяких недоліків, зокрема:

1. У другому розділі наведено детальний теоретичний опис стандартних методів досліджень, які дисертант використовував в процесі досліджень. Але на мій погляд було б варто більш детально зупинитися на описі приладів на яких проводилися дослідження КР-, ІЧ-спектрів, указати яке випромінювання використовувалось в методі малокутового розсіяння рентгенівських променів, описати в якій формі і як готувались зразки для досліджень і таке інше.

2. Аналізуючи дані ІЧ-спектроскопії (рисунки 3.5, 4.15) автор не наводить даних по розшифровці спектрів. Також порівняння зміни відносної інтенсивності ліній для різних зразків не є коректним. Оскільки інтенсивність ліній подана у відносних одиницях, порівнювати інтенсивності ліній, що відповідають різним функціональним групам, можна лише для одного зразка. Порівнювати інтенсивності ліній, що відповідають однаковим функціональним групам, для різних зразків не є можливим. Для відповіді на питання, як при ультразвуковій обробці або інтеркаляції будуть змінюватися функціональні групи, треба ввести певний критерій, за яким порівнювати відносні інтенсивності ліній, що відповідають різним функціональним групам для різних зразків. Мабуть варто було б провести аналіз зміни інтенсивності конкретних смуг відносно, наприклад, лінії 3410 см^{-1} , яка відповідає -ОН зв'язаним (H_2O) гідроксильним групам і навести ці дані в

роботі. Тоді твердження, що «дані ІЧ-спектроскопії (рисунок 3.5), виключають внесок у збільшення питомої ємності після УЗ модифікації псевдоємності від поверхневих функціональних груп, оскільки після неї інтенсивність усіх смуг поглинання зменшується без появи нових» можна вважати експериментально обґрунтованим.

3. На сторінці 95 стверджується, що «майже семикратне зростання інтенсивності D і G смуг вихідного нанопористого вугілля після ультразвукового опромінення, що вказує на краще впорядкування вуглецевих зв'язків». Але ж ступінь впорядкування або ступінь дефектності визначається не інтенсивністю D і G смуг а їх відношенням і може бути оцінена, наприклад, використовуючи напівемпіричну формулу для концентрацію дефектів n_D :

$$n_D(\text{cm}^{-2}) = \frac{(1.8 \pm 0.5) \times 10^{22} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)}{\lambda_L^4},$$

де λ_L – довжина хвилі випромінювання лазера (в нм). І ці кількісні оцінки було б варто навести в роботі.

4. В таблиці 4.1. наведено параметри графітових нанокластерів. Але ні з таблиці ні з тексту не зрозуміло зміст деяких наведених величин. Параметр d – це відстань між шарами графіту? R_s – розмір нанокластерів в якому напрямку? Зміщення положення максимуму (2) (рисунок 4.2) для деревного біовуглецю (ДБВ) після його Ni-інтеркаляційної модифікації при 10% (б) та 50% (в) вмісті нікелю в область більших кутів по відношенню до положення цього максимуму для вихідного ДБВ може свідчити про утворення інтеркаляційних сполук, але в цьому разі локалізація інтеркалянту в міжшаровому просторі веде до значного збільшення відстані між шарами графіту. В цьому разі максимум (2) не відповідає рефлексу (002), а відповідає періоду ідентичності відповідної інтеркальованої сполуки. Більш того, відомо, що пряма інтеркаляція перехідних металів на відміну від їх солей, в графіт не можлива. Тому, інтеркаляційне модифікування по схемі, яка наведена в п. 4.1 скоріш за все веде до інтеркаляції нановуглецю солями Ni

(або Fe), що і приводить до значної перебудови електронної структури та підвищення концентрації носіїв струму.

Вказані зауваження суттєво не впливають на основні висновки роботи, їх наукове та практичне значення.

Таким чином, за актуальністю, новизною, науковим рівнем, об'ємом виконаних експериментальних досліджень і одержаних результатів дисертаційна робота "**Механізми впливу фрактальної будови і домішкової енергетичної топології нанопористих біовуглеців на ефективність накопичення енергії на їхній межі з електролітом**", повністю відповідає усім вимогам "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року №567, а її автор **Венгрин Богдан Ярославович** заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

Завідувач лабораторії

"Фізичне матеріалознавство твердого тіла"

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка,

доктор фізико-математичних наук

професор

Л.Ю. Мацуй

Підпис Мацуй Л.Ю. засвідчую:

Проректор з наукової роботи

Київського національного університету

імені Тараса Шевченка



В.С. Мартинюк