

Голові разової спеціалізованої вченої ради  
Національного університету «Львівська політехніка»  
д.т.н., професору Андрушаку Анатолію Степановичу

## **ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

доктора фізико-математичних наук, професора  
Коцюбинського Володимира Олеговича  
на дисертаційну роботу **Максимича Віталія Миколайовича**  
«Отримання та електрофізичні властивості низькорозмірних клатратних структур для  
пристроїв електроніки та автономної енергетики»,  
подану до захисту на здобуття наукового ступеня **доктора філософії**,  
з галузі знань 10 «Природничі науки» та спеціальності  
105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

### **1. Актуальність теми**

Розвиток електроніки та стрімка цифровізація з одночасним розвитком відновлювальної енергетики з джерелами енергії аперіодичної дії визначають зростання важливості розробки ефективних пристроїв накопичення електроенергії. Використання для цих цілей електрохімічних накопичувачів енергії, в першу чергу суперконденсаторів (чи ультраконденсаторів), безсумнівно, має значний технологічний та економічний потенціал. Підвищення ємнісних та потужнісних характеристик суперконденсаторів можливе тільки за умови розробки нового покоління електродних матеріалів, які б одночасно задовольняли сучасні інженерно-технічні, екологічні та економічні вимоги. Вирішення цих завдань знаходиться в площині нанотехнологій і передбачає комплексне системне дослідження потенціалу ультрадисперсних та наноструктурованих електродних матеріалів. Тільки такий підхід дозволить підвищити ефективність і продуктивність електрохімічних систем накопичення енергії. Встановлення оптимальних співвідношень між характеристиками електродних матеріалів та вивчення механізму накопичення заряду на подвійному електричному шарі та за рахунок фарадеївських процесів, дозволить створити гібридні суперконденсатори, які будуть ефективними та рентабельними системами накопичення енергії. Одним із ефективних способів виготовлення таких матеріалів є використання інтеркаляційних технологій, які дозволяють отримувати складні наноструктуровані гетерофазні системи та цілеспрямовано модифікувати комплекс електричних та електрохімічних властивостей електродних матеріалів на атомному рівні.

Таким чином, тематика роботи Максимича Віталія Миколайовича, основною ідеєю якої стало обґрунтування та експериментальна апробація підходів до використання низькорозмірних клатратних структур в якості електродних систем для електрохімічних суперконденсаторів, безсумнівно, є актуальною

### **2. Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків та їх достовірність**

У дисертаційній роботі наукові результати отримані за допомогою використання сучасних методів дослідження супрамолекулярних клатратних структур, які дозволяють в достатній умові вивчити та описати їхні електрофізичні, поляризаційні, електрохімічні і зарядонакопичувальні властивості. Це такі методи як імпедансна спектроскопія, термостимульований розряд, вібраційна магнітометрія, сканувальна електронна спектроскопія, рентгенівська дифрактометрія. У роботі



експериментальні результати підтверджуються теоретичними розрахунками та моделями, які досить добре корелюють між собою.

Обробку та аналіз отриманих результатів здійснено на основі сучасних знань про клатратні сполуки основі шаруватих та пористих матриць-господарів, які застосовуються як активний матеріал для виготовлення пристроїв накопичення енергії. Використані методи та підходи забезпечують обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та сформульованих на їх основі висновків, які повністю відповідають змісту дисертаційної роботи.

### **3. Короткий аналіз основного змісту дисертації**

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, визначено мету та основні завдання, предмет та об'єкт дослідження, відображено наукову новизну і практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі проведено аналіз останніх досягнень в галузі автономних джерел живлення ємнісного типу, а також можливість створення джерел нового покоління, які здатні накопичувати заряд за рахунок квантових ефектів. Здійснено компаративний аналіз наукових результатів, в рамках проблематики отримання клатратів на основі напівпровідникових та діелектричних матриць, із одно- та двомірним розміщенням гостей компонентів.

У другому розділі описано методи дослідження синтезованих структур та матеріалів. До них належать імпедансна спектроскопія, термостимульований розряд, вібраційна магнітометрія, рентгенівська дифракційна дифрактометрія, електронна сканувальна мікроскопія. Реалізація експериментальних методів здійснювалася з використанням сучасного обладнання, застосовано адекватні методи інтерпретації експериментальних результатів. Застосовані підходи ефективні для вивчення ефектів та явищ в супрамолекулярних клатратних структурах.

Третій розділ присвячено розробленню методів та технологій отримання вуглецевих матеріалів для їхнього застосування як катодного матеріалу суперконденсатора. Як джерело вуглецю використані дешеві та екологічно безпечні матеріали –  $\beta$ -циклодекстрин та глюкозу. Визначено структуру, електронну будову та електрохімічні властивості отриманих біовуглеців. Виміряно ємнісні характеристики суперконденсаторів на їх основі.

У четвертому розділі наведено результати дослідження клатратних структур із ієрархічною та біінтеркалантною будовою структурних компонентів. Виміряно їхні електропровідні та поляризаційні властивості у зовнішніх фізичних полях, а також досліджено будову домішкового енергетичного спектру розраховано його параметри: густину станів на рівні Фермі, середню відстань стрибка, розкид пасткових рівнів біля рівня Фермі та густину глибоких пасткових центрів.

У п'ятому розділі дослідження були зосереджені на отриманні клатратів, здатних накопичувати енергію на квантовому рівні. Для досягнення поставленої мети, потрібно було досягнути високої діелектричної проникності у поєднанні з тангенсом кута діелектричних втрат меншим за 1. Для цього були синтезовані клатрати на основі діелектричної пористої матриці MCM-41 та шаруватих напівпровідникових кристалів InSe і GaSe.

### **4. Наукова новизна**

У дисертаційній роботі запропоновано ефективні способи підвищення енергоємнісних характеристик автономних джерел живлення за допомогою створення супрамолекулярних комплексів. Серед найбільш значимих наукових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, можна виділити наступне:



- вперше розроблено технології синтезу допованих хромом біовуглеців на основі екологічно безпечних та дешевих речовин—  $\beta$ -циклодекстрину та глюкози. В першому випадку вдалося отримати біовуглеці із різною концентрацією хрому: 4%, 7%, 10%. Так, для біовуглецю із 4% вмістом хрому вдалося поєднати оптимальну пористу структуру з відповідною електронною будовою і досягти найвищого значення питомої ємності— 180 Ф/г. За другим методом прямого піролізу виготовлено азотовмісний біовуглецевий матеріал. Джерелом вуглецю виступала глюкоза, активатором— бікарбонат натрію та джерелом азоту — сечовина. Питома ємність такого матеріалу становить 181 Ф/г;

- вперше сформовано клатратні структури типу господар-гість та структури із ієрархічною архітектурою структурних компонентів, які здатні накопичувати заряд на границях розділу фаз. Так, клатрати МСМ-41<фульвокислота> та МСМ-41<тіосечовина<math>CoCl\_2</math>> здатні накопичувати заряд за рахунок максвелл-вагнерівської сегментарної поляризації та додаткової поляризації, що виникає при стрибках носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі;

- вперше інтеркаляційною технологією отримано клатрат на основі пористої матриці МСМ-41 та впровадженими  $\beta$ -циклодекстрином і фероценом. Для даної структури зафіксовано за кімнатної температури термо ЕРС величиною 285 мВ, спінову ЕРС— 177 мВ та фото ЕРС— 560 мВ. Отримані величини ЕРС є вищими за значення наведені в літературі;

- вперше у шарувату матрицю селеніду галію інтеркальовано іонну рідину (1-бутил-3-метилімідазолій). Діелектрична проникність отриманої клатратної структури становить  $10^{11}$ , що є на декілька порядків більшим за літературні значення.

## 5. Практичне значення одержаних в дисертаційному дослідженні результатів

У роботі запропоновано способи наноструктурування супрамолекулярних комплексів і формування клатратних структур на основі шаруватих та пористих матеріалів з різним ступенем ієрархічності, а також вивчені їх електрофізичні властивості і поведінка у зовнішніх полях. Цінність отриманих результатів полягає у тому, що вони дозволяють краще зрозуміти фізичні принципи та описати основні закономірності впливу будови домішкового енергетичного спектру на процеси накопичення електричного заряду як на міжфазних межах, так в елементах смісного типу. На мою думку, у дисертаційній роботі можна виділити такі вагомі практичні результати:

- за допомогою розроблених способів синтезу вуглецю для його використання як катодного матеріалу суперконденсаторів, вдалося отримати структуру господар-гість на основі  $\beta$ -циклодекстрину (господар) із різним відсотковим вмістом хрому (гість). Питома ємність вуглецевого матеріалу із 4% концентрацією хрому становить 180 Ф/г;

- розроблено технологію отримання азотовмісного вуглецевого матеріалу із глюкози. Питома площа поверхні біовуглецю становить  $1247 \text{ м}^2/\text{г}$ , об'єм пор  $0,88 \text{ см}^3/\text{г}$ , їх розмір  $1,42 \text{ нм}$ . Виміряна питома ємність у водних розчинах електроліту 30% КОН та  $0,5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$  становить відповідно 181 Ф/г та 119 Ф/г. Використання останнього дозволяє значно підвищити енергоємнісні показники за рахунок збільшення робочої напруги з 1 В до 1,8 В. Також, даний біовуглець володіє магнітними властивостями;

- сформовано цілий ряд клатратних структур, ВАХ яких свідчить про їхню здатність до накопичення заряду на міжфазних межах та прояв мемристорного ефекту. А це, у свою чергу, дозволяє краще зрозуміти і описати процеси накопичення заряду за допомогою квантових ефектів, а також дасть поштовх до розвитку



енергонезалежної пам'яті і створення четвертого елемента електричного кола- мемристора;

- за допомогою інтеркаляційних технологій, вдалося синтезувати клатрат на основі селеніду галію із міжшаровим заповненням іонної рідини (1-бутил-3- метил імідазолію) із значенням діелектричної проникності  $10^{11}$ , що дає підстави вважати, що сформована структура є найкращою основою для квантового акумулятора.

## **6. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладу наукових положень та результатів в опублікованих працях**

Дисертаційна робота Максимича Віталія Миколайовича містить вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел і 1 додаток. Загальний обсяг роботи складає 198 сторінок, з них – 146 сторінок основного тексту, 106 рисунків, 15 таблиць, список використаних джерел із 310 найменувань. Дисертаційна робота має логічну структуру. Основні висновки і рекомендації логічно витікають із результатів, які наведено у розділах роботи. Отримані результати свідчать про індивідуальність роботи. По всьому тексту дисертації простежується авторський стиль. У дисертаційній роботі не виявлено текстових запозичень і використання наукових результатів інших науковців без посилань на відповідні джерела. Наукові положення та отримані результати достатньо повно висвітлені у опублікованих автором наукових працях та апробовані на науково-технічних конференціях. Основні положення дисертації опубліковано у 30 наукових працях, з яких: 3 статті у наукових фахових виданнях України, 3– у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз Scopus чи Web of Science, 8– у наукових періодичних виданнях інших держав, які включено в наукометричні бази Scopus чи Web of Science та 16 тез доповідей на конференціях. Таким чином робота, яка рецензується, достатньо повно проаналізована та оцінена спеціалістами та науковцями в даній галузі як в Україні, так і за її межами.

## **7. Мова та стиль дисертаційної роботи**

Дисертація написана логічно, доступно, на високому технічному рівні з використанням сучасної термінології. Тема, зміст та отримані наукові результати роботи відповідають спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали», галузі знань 10 «Природничі науки».

## **8. Зауваження до дисертації**

1. Предметом дослідження є «..клатрати, побудовані на основі наступних матеріалів-матриць: напівпровідникових шаруватих кристалів групи  $A_3B_6$  селеніду галію (GaSe), селеніду індію (InSe) і діелектричної мезопористої  $SiO_2$  матриці та інтеркалянтів: органічних речовин–  $\beta$ -циклодекстрину, глюкози, фероцену, антрацену, тіосечовини, фульвокислоти, іонної рідини і неорганічних речовин–  $CoCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $NaNO_2$ ». Які саме критерії визначили вибір такої складної системи різноманітних матриць і чи було встановлено та інтерпретовано автором загальні для всіх чи окремих груп матриць закономірності зарядового транспорту чи домінуючих механізмів накопичення заряду?

2. Об'єктом дисертаційного дослідження, стали «..процеси струмопроходження та поляризації в низько розмірних клатратних структурах, в яких реалізується квантове підсилення магнето-, фоторезистивного та ємнісного ефектів». Що саме малося на увазі під терміном «квантове підсилення», зокрема в контексті «ємнісного ефекту» ?



3. В дисертації вживаються порівняльні конструкції, які не доцільні в силу відносності описуваних характеристик. Наприклад «*великою* сітчастою структурою» (ст.41), «коefficientи отримувалися з рівнянь Максвелла, але *дуже* рідко»

4. В дисертації присутні стилістично некоректні конструкції, наприклад «результуючі розв'язки містять тільки поля» (ст.41), «електричні поля, що витікають від зарядів» і т.д.

5. Теоретичний аналіз концепції квантової ємності містить рівняння (1.18), яке визначає зв'язок між  $C_Q$  та борівським радіусом. Зважаючи на те, що константа Зоммерфельда це безрозмірна величина, хотілося б зрозуміти невідповідність в значеннях фізичних розмірностей лівої та правої частин рівняння.

6. При аналізі результатів циклювання суперконденсаторів з електродами на основі бета-циклодекстрину допованих хромом в гальваностатичному режимі в лужному електроліті (параграф 3.3.) не представлено експериментальні криві розряду-заряду, не вказано умови циклювання. Доцільним був би додатковий аналіз впливу величини густини струмів заряду-розряду на питому ємність та аналіз взаємозв'язку структурних характеристик (визначених рентгенодифрактометричним методом) і питомих ємнісних характеристик, а також дослідження величини кулонівської ефективності для зразків, з різним ступенем допування. Було б дуже доречним представити дані щодо ємності нелегованого вуглецю при застосуванні аналогічних експериментальних умов.

7. Відомо, що положення рівня Фермі для пористих вуглецевих матеріалів визначається ступенем їх роз впорядкованості в результаті зміни ймовірності електронних переходів між локалізованими  $\pi$  та  $\pi^*$  дефектними станами. Таким чином, очікується залежність питомої ємності як від ступеня розвпорядкування вуглецевого матеріалу, так і від ступеня допування. Чи робилися в роботі спроби розділити ці ефекти?

8. Хотілося б почути більш розгорнутий аналіз природи спостережуваного автором феромагнетизму пористого вуглецевого матеріалу, отриманого методом піролізу глюкози. Такі ефекти при кімнатних температурах можливі тільки за умови формування протяжної 2D-сітки точкових дефектів, тобто отриманий матеріал мав би володіти 2D-впорядкованою структурою. Спостережувані ефекти можуть мати значний науковий інтерес, особливо з точки зору дослідження методом раманівської спектроскопії.

9. При дослідженні ємнісних та електричних властивостей клатрату MCM-41< $\beta$ -циклодекстрин<фероцен>> варто було б більшу увагу приділити розділенню вкладів факторів накладання магнітного поля та освітлення за умови варіації чисельних параметрів, що описують ці фактори впливу.

10. Відповідно до рівняння (4.6) стала ґратки  $c$  для монокристалу GaSe після інтеркаляції шукається як добуток  $d_{(004)}$  на 4. Цей підхід потребує детального пояснення та обґрунтування.

11. В багатьох випадках в роботі говориться про кореляцію між декількома параметрами, наприклад «Отримані результати для зразків із різним ступенем ієрархії добре корелюють між собою» (сторінка 104), проте параметрів кореляції, зокрема значень коефіцієнтів кореляції Пірсона, не було розраховано.

12. При аналізі результатів рентгенодифрактометричних досліджень 2D біінтеркалатних клатратів  $\text{InSe}<\text{NaNO}_2<\text{FeCl}_3>>$  стверджується, що на 1 етапі формування утворюється інтеркалантна фаза четвертої стадії ешелонування, а на 2 етапі – другої стадії. Що саме мав автор на увазі в цьому випадку?

13. Автором здійснено теоретичні розрахунки параметрів домішкового енергетичного спектра з використанням теорії стрибкоподібної провідності



Джеболла-Поллака. Хотілося б почути детальніше висвітлення застосованої на практиці методики розрахунків.

14. У висновках у пункті 4 на сторінці 136 сказано, отримані величини ЕРС значно перевищують літературні значення. Проте не наведено посилання на літературу, в якій вони зазначені, або їхні величини.

15. У роботі зазначено, що структура на основі GaSe з впровадженою іонною рідиною є найбільш ефективною структурою для квантового акумулятора. Хотілося б отримати детальнішу інформацію про підстави формулювання такого висновку

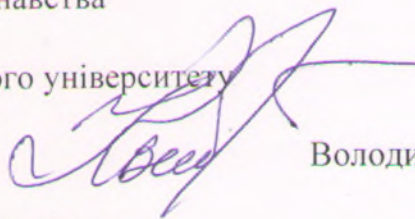
## 9. Висновки щодо дисертації

Дисертаційна робота Максимича Віталія Миколайовича «Отримання та електрофізичні властивості низько розмірних клатратних структур для пристроїв електроніки та автономної енергетики» є завершеною науковою роботою, яка містить обґрунтовані наукові результати. У дисертації вдалося розв'язати науково-технічну задачу розроблення технологічних основ синтезу та дослідження електрофізичних властивостей низько розмірних клатратних структур.

Одержані наукові та практичні результати є значущими для галузі електроніки та автономної енергетики в цілому. Тема і зміст дисертаційної роботи відповідають спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Таким чином, враховуючи актуальність теми дисертації, обґрунтованість наукових положень, висновків, їх наукову новизну та практичну цінність, повноту викладу в наукових публікаціях, відсутність порушень академічної доброчесності, вважаю, що дисертація повністю відповідає вимогам «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 року № 44, та її автор, Максимич Віталій Миколайович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:  
завідувач кафедри матеріалознавства  
і новітніх технологій  
Прикарпатського національного університету  
імені Василя Стефаника  
д.ф.-м.н., професор



Володимир КОЦЮБИНСЬКИЙ

Підпис Коцюбинського В.О. засвідчую:

