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

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА
доктора фізико-математичних наук, професора
Токарчука Михайла Васильовича
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. Одним із сучасних напрямків розвитку автономної енергетики є реалізація квантових аналогів існуючим електрохімічним джерелам живлення. Сформульована основна мета дисертації В.М. Максимича, що полягає у розробці способів наноструктурування супрамолекулярних комплексів та формуванні клатратних структур на основі шаруватих та пористих матеріалів з різним ступенем ієрархічності є актуальною і повністю відповідає сучасним світовим вимогам до створювання принципово нових пристроїв мікро- та наноелектроніки з перетворення, накопичення та зберігання електричної енергії нового покоління. Для реалізації цього необхідні нові матеріали з переходом на нано рівень з точки зору структури та квантової природи явищ переносу. Пошуком нової ресурсної бази на основі біосировини для отримання нових нанопористих і наноструктурованих вуглецевих матеріалів для енергонакопичувальних пристроїв дисертант розпочав реалізацію завдань своєї кваліфікаційної роботи. Далі було виконано логічну послідовність важливих задач, зокрема розробки інтеркаляційної технології формування наногібридів заданої ієрархічності гостьових компонентів; формування наноструктурованих неорганічно/органічних композитних матеріалів із високим значенням діелектричної проникності з метою їх застосування у новітніх аналогах автономних джерел живлення із квантовими механізмами накопичення електричної енергії.

2. Ступінь обґрунтованості наукових положень і висновків та їх достовірність. Основні наукові результати дисертаційній роботі В.М. Максимича були отримані за допомогою сучасних методів дослідження

супрамолекулярних клатратних структур. Це, насамперед, імпедансна спектроскопія, термостимульований розряд, вібраційна магнітометрія, сканувальна електронна спектроскопія, рентгенівська дифрактометрія, які добре апробовані і дали достовірну можливість вивчити та описати електрофізичні, поляризаційні, магнітні, електрохімічні і зарядонакопичувальні властивості клатратних структур. Важливо зазначити, що поряд із експериментальними роботами зі створення нових наноструктур і дослідженням у них процесів струмопроходження, поляризації і накопичення заряду під впливом зовнішніх полів (електричного, магнітного та поля світлової хвилі), автором пропонувались теоретичні математичні моделі опису процесів переносу і накопичення заряду через потенціальний бар'єр межі розділу гетерофаз. Це давало можливість більш глибокого розуміння фізичних властивостей створюваних матеріалів, а, отже, і керування ними. Вміле поєднання експериментальних методів дослідження із теоретичними розрахунками забезпечує обґрунтованість і достовірність одержаних результатів та сформульованих на їхній основі висновків, які відповідають змісту дисертаційної роботи.

3. Короткий аналіз основного змісту дисертації. Дисертація В.М. Максимича складається зі вступу, п'яти розділів, висновків і переліку посилань.

У першому розділі подано огляд літературних джерел, у яких розглядаються фізико-хімічні основи створення супрамолекулярних структур на основі неорганічних шаруватих та монопористих матриць-господарів: напівпровідникових шаруватих кристалів групи A_3B_6 селеніду галію (GaSe), селеніду індію (InSe) і діелектричної мезопористої SiO_2 матриці, інтеркальованих неорганічно/органічними гостьовими компонентами. У цьому напрямку детально проаналізовано досягнуті результати інших провідних науковців щодо систем, у яких перетворення та накопичення електричної енергії відбувається на квантовому рівні.

У другому розділі дано опис цілого спектру методів досліджень фізичних властивостей отриманих низькорозмірних клатратних структур. Імпедансна спектроскопія використовувалась для дослідження електропровідних та поляризаційних властивостей; магнітні характеристики, такі як питома намагніченість насичення, коерцитивна сила, петля гістерезису вимірювались за допомогою магнітометра із вібруючим зразком. Дослідження структури сформованих клатратів проводились методом рентгенівської дифрактометрії та малокутового розсіювання рентгенівських променів.

Третій розділ є оригінальним, у якому подана розроблена технологія синтезу та результати досліджень зарядонакопичувальних властивостей синтезованих біовуглецевих матеріалів. Тут вперше запропоновано та апробовано концепцію супрамолекулярного «дизайну» вихідної біосировини для отримання на її основі вуглецевого матеріалу для виготовлення електродів суперконденсаторів із оптимальною пористою та енергетичною структурою; реалізовано методику отримання біовуглецю на основі сформованого супрамолекулярного комплексу β-циклодекстрин<Cr>$_x$, в

якому основну частку становлять мікропори (ефективний радіус 2-2,8 нм). При цьому, максимальну питому ємність 180 Ф/г було досягнуто при x=4% завдяки розблокуванню ємності подвійного електричного шару ємністю області просторового заряду в твердому тілі. Рентгеноструктурні дослідження показали, що усі матеріали характеризуються аморфно-кристалічною структурою, а зміна вмісту домішки хрому практично не змінює характер дифракційних кривих. Також встановлено, що атоми Cr практично не входять у міжшаровий простір вуглецевої фази. Крім цього, імпедансні дослідження показали переважно ємнісний механізм накопичення заряду усіма видами біовуглецю із β-ЦД–Cr. Ще один важливий результат даного розділу стосується технології одержання азотовмісного біовуглецю із глюкози. Були проведені дослідження будови пористої структури та хімічного складу отриманого біовуглецю. Зокрема, рентгеноструктурні дослідження показали, що азотовмісний вуглець на основі глюкози характеризується аморфно-кристалічною структурою із включеннями тривимірних графітових кластерів та графенових нанорозмірних структур. Більше того, шляхом дослідження питомого намагнічення насичення в магнітному полі показано, що азотовмісний нанопористий вуглецевий матеріал проявляє властивості феромагнетика. Важливо зазначити, що тут вперше зареєстровано прояв магнітних властивостей в азотовмісних біовуглецях, що непритаманно вихідним прекурсорам з яких їх отримано, за рахунок утворення високоорієнтованих графітоподібних матеріалів з високою концентрацією неспарених спінів, між якими можлива обмінна взаємодія. Для розуміння зв'язку між структурою та ємнісними параметрами досліджуваного азотовмісного вуглецю були побудовані діаграми Найквіста та змодельовані на їх основі еквівалентні електричні схеми. В результаті, вимірювання електрохімічних властивостей отриманого матеріалу показали, що питома ємність складає 181 Ф/г.

У четвертому оригінальному розділі подано результати дослідження клатратів із архітектурою типу господар <<гість>+<гість>> та субгосподар <господар<гість> із 1D та 2D розміщенням гостьових компонентів. У даному розділі дисертантом отримано цілий ряд важливих результатів як з точки зору фундаментальних, так і прикладних наук. Шляхом подальшого розвинення інтеркаляційних технологій формування наногібридів заданої ієрархічності гостьових компонентів дисертантом були сформовані коінтеркалатні, біінтеркалатні комплекси та клатрати ієрархічної будови типу субгосподар<господар<гість>>. Методом рентгеноструктурного аналізу були досліджені структура та будова отриманих клатратів. Крім цього, з використанням методу імпедансної спектроскопії були встановлені основні механізми електропровідності та поляризації у даних гетерофазних структурах, включаючи вплив на них постійного магнітного поля та освітлення. Тут вперше інтеркаляційним способом було синтезовано клатрат МСМ-41<β-циклодекстрин<фероцен>>, у якому зберігається ідентичність обох гостьових компонентів і тим самим реалізується ансамбль квантових точок, локалізованих у відповідній ієрархічній структурі. При цьому, процеси провідності визначаються тунелюванням носіїв струму та його обмеження локалізованим зарядом, так як це відбувається при кулонівській блокаді. Ще

цікавий результат пов'язаний з тим, що у клатраті (МСМ-41<β-ЦД<ФЦ>>), незважаючи на парамагнітні властивості компонент (МСМ-41, β-ЦД, ФЦ), зафіксовано високу магнітну сприйнятливість, характерну для феромагнітних речовин. Зроблено припущення, що цей феромагнетизм зумовлений процесами окислення заліза у структурі фероцену з утворенням феромагнітних сполук заліза, найімовірніше, магнетиту Fe_3O_4 і магеміту γ-Fe_2O_3.

У п'ятому оригінальному розділі, містяться результати досліджень фізико-хімічних властивостей клатратних структур: МСМ-41<тіосечовина<$CoCl_2$>>, МСМ-41<фульвокислота> та GaSe(InSe)<іонна рідина>. Дані клатратні структури були отримані автором вперше. При цьому, переслідувалась мета отримання матеріалів, які би могли накопичувати електричний заряд на квантовому рівні. Вже вимірювання поляризаційних властивостей інкапсуляту МСМ-41<ТС<$CoCl_2$>> зафіксували високе значення діелектричної проникності ($2{,}8\cdot10^5$) у поєднанні із тангенсом кута діелектричних втрат меншим за 1 у низькочастотному діапазоні, що свідчить про перспективність використання даної структури як матеріалу для виготовлення квантового акумулятора. Для випадку введення фульвокислоти у пори матриці МСМ-41 було отримано майже 5-кратне зменшення реальної складової комплексного опору у низькочастотному діапазоні (0,004÷70 Гц) і його подальше більш ніж 4-кратне збільшення на більш високих частотах ($70\div5{,}5\cdot10^4$ Гц). Провідність цього інкапсулянту, як виявилось, формується не тільки зонними носіями і стрибками в локалізованих станах, але й процесами захоплення-утримання вивільнення носіїв з квантових ям. Дослідження діелектричних властивостей для інкапсулянта МСМ-41<ФК> показали, що в інтервалі частот $2\cdot10^{-3}\div3\cdot10^{-1}$ Гц досягаються такі значення: tgδ<1, $\varepsilon \approx 10^4$, що відкриває можливість реалізації квантового накопичення електричної енергії. При цьому, значення ε помітно зростає під впливом освітлення, що може забезпечити функціональну гібридність такої квантової батареї. Цікавими виявились дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) для інкапсулату МСМ-41<ФК>. ВАХ приймає вигляд відмінний від лінійного, характерного для вихідної десорбованої матриці МСМ-41, відображаючи гістерезу, яка характерна для нефарадеїських накопичувачів електричної енергії. Ще один із найбільш цікавих і важливих результатів, коли методом тристадійної реінтеркаляційної наноінженерії були сформовані напівпровідникові клатрати з шестикратним розширенням, у яких напівпровідникові квантові листи GaSe чи InSe з почерговими двомірними нанопрошарками аніон-катіонної плазми (1-бутил-3-метилімідазолій тетрафторборату) формують N – бар'єрну наноструктуру. Такі клатрати автором отримані вперше. Для цих клатратів проведені дослідження електричних, діелектричних властивостей у широкій частотній області. Дослідження показали, що клатрат GaSe<IP> є найбільш вдалою спробою, порівняно з усіма відомими, щодо створення наноструктур квантових акумуляторів, оскільки в інфранизькочастотному діапазоні ($10^{-3}\div10^{-2}$ Гц) поєднує колосальне значення діелектричної проникності ($\sim10^{11}$) зі значенням тангенса кута діелектричних втрат, меншим від 1.

4. Наукова новизна. У дисертаційній роботі В.М. Максимича отримано ряд важливих результатів з точки зору як технологій створення відповідних супрамолекулярних комплексів, так і експериментальних та теоретичних методів їх фізичних досліджень. Серед найбільш значимих наукових результатів, отриманих у дисертаційній роботі важливо виділити наступні:

- методика синтезу вуглецевих функціональних матеріалів для суперконденсаторів з використанням комплексів господар-гість β–ЦД–Cr. Синтез проведено шляхом допування β–ЦД хлоридом хрому з різною концентрацією і подальшою карбонізаційною активацією з використанням КОН;
- розроблена технологія отримання азотовмісного біовуглецю; вперше зареєстровано прояв магнітних властивостей в азотовмісних біовуглецях;
- сформовані клатратні структури типу господар-гість та структури із ієрархічною архітектурою структурних компонентів, які здатні накопичувати заряд на границях розділу фаз;
- вперше сформовано біінтеркалатні клатрати GaSe<<$NaNO_2$>+<$FeCl_3$>> та InSe<<$NaNO_2$>+<$FeCl_3$>>, для яких зареєстровано додатній магнітоємнісний і від'ємний магніторезистивний ефекти;
- вперше синтезовані клатрати GaSe<ТС<АНТ>> та InSe<ТС<АНТ>> ієрархічної архітектури з накладанням освітлення під час синтезу; показано, що дискретизація енергетичного спектру клатрату InSe<ТС<АНТ>> і тунелювання носіїв через потенціальний бар'єр, сформований на гетеромежі, призводить до появи фотоіндукованої квантової ємності;
- вперше у шарувату матрицю селеніду галію інтеркальовано іонну рідину (1-бутил-3-метилімідазолій тетрафторборат), що дуже важливо, оскільки такий клатрат в інфранизькочастотному діапазоні (10^{-3}÷10^{-2} Гц) поєднує колосальне значення діелектричної проникності (~10^{11}) зі значенням тангенса кута діелектричних втрат, меншим від 1.

5. Практичне значення одержаних результатів. Запропонована концепція супрамолекулярного «дизайну» низькорозмірних структур має важливе практичне застосування, оскільки дозволяє синтезувати екологічно безпечні та дешеві вуглецеві матеріали. В цілому, у дисертаційній роботі можна виділити такі вагомі практичні результати:

- розроблений спосіб синтезу вуглецю для його використання як катодного матеріалу суперконденсаторів;
- технологія отримання азотовмісного вуглецевого матеріалу із глюкози;
- біінтеркалатні клатрати GaSe<<$NaNO_2$>+<$FeCl_3$>> та InSe<<$NaNO_2$>+<$FeCl_3$>> можуть бути використані для побудови безгіраторних ліній затримки, параметрами яких можна керувати оптично, а також разом із GaSe<ТС<АНТ>> для створення енергонезалежних елементів пам'яті– мемристорів;

- клатрат InSe<<NaNO2>+<FeCl3>> може бути перспективним для виготовлення високодобротного радіочастотного конденсатора;
- результати досліджень вольт-амперних характеристик вказують на те, що клатрати, зокрема MCM-41<тіосечовина<$CoCl_2$>>, MCM-41<фульвокислота> та GaSe<IP> можуть розглядатися як перспективні матеріали для квантового акумулятора.

6. Оформлення дисертації, дотримання вимог академічної доброчесності та повнота викладу наукових положень та результатів в опублікованих працях. Дисертаційна робота В.М. Максимича 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. 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. Наукові положення та отримані результати достатньо повно висвітлені у опублікованих автором наукових правцях та апробовані на науково-технічних конференціях.

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. Діаграма Найквіста біінтеркалатного клатрату InSe<<$NaNO_2$>+<$FeCl_3$>>, виміряна за освітлення має перехід додаткових її ділянок у четвертий індуктивний квадрант комплексної площини. Які причини такої поведінки ?
2. Як можна пояснити дробову залежність провідності від частоти для клатрата InSe<TC<AHT>> ?
3. Чи отримані клатрати відносяться до систем з просторовою фрактальністю? Якщо так, то якими методами можна було б дослідити просторову фрактальність зразків ?

9. Висновки щодо дисертації. Дисертаційна робота Максимича Віталія Миколайовича «Отримання та електрофізичні властивості низькорозмірних 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 розробки технологічних основ синтезу та дослідження електричних, діелектричних, магнітних властивостей низькорозмірних клатратних структур.

Отримані наукові та практичні результати є, безперечно, важливими для галузі електроніки та автономної енергетики. 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 у 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:

Головний науковий спеціаліст
Інституту фізики конденсованих систем
Національної академії наук України,
доктор фізико-математичних наук,
професор Михайло ТОКАРЧУК

Підпис д.ф.-м.н., проф. Токарчука М.В. засвідчую:

Заступник директора Інституту фізики
конденсованих систем Національної
академії наук України, д.ф.-м.н. Тарас ПАЦАГАН