

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Мандзюка Володимира Ігоровича  
“Структурно-морфологічні та електрохімічні властивості турбостратного  
вуглецю і композиційних матеріалів  $\text{SiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ”,  
представлену до захисту на здобуття наукового ступеня доктора фізико-  
математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

**Актуальність теми.** Активізація наукових пошуків в галузі прикладного матеріалознавства та електрохімії, яка спостерігається на сьогоднішній день не тільки в Україні, але й в усьому світі, спрямована насамперед на забезпечення ринку електроніки, електротехніки та електромобілебудування гальванічними джерелами електричної енергії з якомога вищою питомою енергоємністю. Основним напрямком при розв’язанні даної проблеми є перехід на якісно новий рівень властивостей речовини в нанокристалічному стані за рахунок застосування інженерних технологій, метою яких є отримання матеріалів з наперед визначеними структурно-морфологічними характеристиками. Кроки до вирішення цієї, без сумніву, глобальної задачі є не просто актуальними, але необхідними та своєчасними.

У дисертації Мандзюка В.І. для цілеспрямованої зміни фізико-хімічних властивостей матеріалів (турбостратного пористого вуглецю, пірогенного оксиду кремнію і алюмінію) як активної компоненти електродів літійових джерел струму (ЛДС) та електрохімічних конденсаторів (ЕК), використано методи матричного синтезу (екзо- та ендотемплатування), пороутворюючі реагенти, а також формування вуглецевого покриття на поверхні нанодисперсних частинок оксидних матеріалів. Застосування запропонованих підходів дало можливість не тільки підвищити питомі енергоємні параметри гальванічних пристроїв, але й повністю розв’язати проблему агрегування частинок при формуванні електродів на основі дрібнодисперсних оксидних матеріалів. З огляду на проведені дослідження і отримані вперше наукові результати **актуальність** роботи не викликає сумніву.

Про актуальність і важливість роботи свідчать наукові проекти в рамках тематик Міністерства освіти і науки України, зокрема “Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії”, “Фізико-хімічні процеси псевдоємнісних систем накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю”, “Наукові основи створення наноструктурованих композиційних матеріалів для катодів високоенергоємних та потужних літійових джерел струму”, а також міжнародні проекти “Розробка лазерних і комбінованих інтеркаляційних методів для нанотехнологій низькорозмірних структур” і “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії”.

**Структура та зміст роботи.** Дисертація складається зі вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури та додатків, в яких наведено перелік публікацій автора за темою дисертації і відомості щодо апробації результатів роботи. Загальний обсяг дисертації становить 344 сторінки тексту, який включає 146 рисунків і 55 таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання роботи, визначено наукову новизну і практичну значимість одержаних результатів.

У **першому розділі** на основі критичного огляду наукових публікацій автором зроблено висновок про необхідність детальнішого вивчення процесів інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію у пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), отримані із рослинної сировини, та пошуку дисперсій наноструктурованих неорганічних чи металорганічних сполук для ендотемплатування вуглецевих прекурсорів, які після видалення забезпечать їм розвинену мультимодальну пористість; пропонується звернути увагу на використання сполук діоксиду кремнію з вуглецем як електродів літієвих джерел струму, які можуть стати альтернативою електродним матеріалам на основі кремнію.

У **другому розділі** подані результати досліджень впливу температури гідротермальної карбонізації вуглецевмісних прекурсорів на структурно-морфологічні та електропровідні властивості ПВМ, а також встановлено їх взаємозв'язок із питомими енергоємними параметри ЛДС з електродами на їх основі. Ґрунтуючись на результатах малокутового Х-променевого розсіяння та низькотемпературної порометрії зроблено висновок про наявність у дослідних зразках ПВМ відкритої і закритої пористості. З'ясовано, що ріст температури карбонізації призводить до зменшення частки відкритих пор до 67 % (при 800°C) і 29 % (при 900°C), а за рахунок процесів графітизації, які протікають найбільш інтенсивно за температур 1000-1100°C їх частки зменшується до 6,3-3,5 %.

Встановлено, що процес електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ пов'язаний з формуванням поверхневого твердотілого шару хімічного складу LiF та нестехіометричних сполук впровадження Li<sub>x</sub>C. З'ясовано, що максимальна ємність ЛДС (1138 мА·год/г) досягається при використанні ПВМ, отриманого при 750°C. Досліджено кінетику процесу в діапазоні частот 10<sup>-2</sup> – 10<sup>5</sup> Гц. Для кожного етапу підібрано еквівалентні електричні схеми, які задовільно моделюють імпедансний спектр у досліджуваному діапазоні частот. Розраховано коефіцієнт дифузії йонів літію в електродному матеріалі та проаналізовано його залежність від ступеня інтеркаляції.

**Третій розділ** присвячений дослідженню впливу термохімічної модифікації ПВМ, отриманого карбонізацією за температури 750°C, на його структуру, морфологію та електропровідні властивості, та встановленню взаємозв'язків між умовами термічної модифікації (температура і час) і хімічної обробки (вид травника) на енергоємні параметри електродів на його основі. З'ясовано, що розкриття внутрішньої пористості за рахунок термообробки ПВМ при 400 і 500°C впродовж 2,5 год зумовлює зростання питомої ємності ЛДС (1510 мА·год/г) і питомої енергії (~ 1590 мА·год/г), що відповідно в 1,3 та 2,3 рази більше, ніж для ЛДС на основі вихідного зразка.

Досліджено можливості використання ПВМ як анодів вторинних ЛДС. Виявлено, що електрохімічні параметри ЛДС при густинах струму C/20 є стабільними впродовж довготривалого циклювання (більше 90

зарядних / розрядних циклів) – розрядна ємність зберігається на рівні 150 мА·год/г, а кулонівська ефективність перевищує 95 %.

У **четвертому розділі** досліджено процеси термолітичного розкладу моно(ди)сахаридів, з'ясовано будову і морфологію ПВМ, активованих за умов обмеженого доступу окиснюючої атмосфери. Із метою підвищення параметрів пористої структури (питомої поверхні і об'єму пор) автором запропоновано проводити термохімічну активацію ПВМ з використанням пороутворюючих реагентів (KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) та ендотемплати AlOOH.

Встановлено, що найбільшою питомою ємністю як електродний матеріал ЕК володіє зразок, активований реагентом KOH. При струмах розряду 10-100 мА питома ємність ЕК на його основі становить 176-157 Ф/г, що на 10 % перевищує значення ємності для неактивованого вуглецю.

Ендотемплатування вуглецевмісного прекурсуру дало можливість отримати мезопористий вуглець із максимальним об'ємом пор 1,546 см<sup>3</sup>/г. ЕК, сформований на його основі витримує розрядження струмами до 200 мА при збереженні питомої ємності на рівні 121 Ф/г.

**П'ятий розділ** присвячений дослідженню електрохімічного впровадження йонів літію в кремнезему різної морфології, пористості та дисперсності. Встановлено, що ЛДС на основі кремнезему, отриманого методом екзотемплатування полімерів, володіють низьким значенням питомої ємності (180 мА·год/г), причиною чого є те, що не вся поверхня SiO<sub>2</sub> в об'ємі пор приймає участі у струмоутворенні, оскільки не забезпечується висока електронна провідність матеріалу при додаванні до нього струмопровідної добавки.

Для усунення даної проблеми вперше запропоновано оригінальний спосіб формування структури композиційного матеріалу SiO<sub>2</sub>-С, який полягає у нашаруванні вуглецевого компонента із лактози у вигляді пластівчастих листків на поверхню наночастинок кремнезему. Одержані вказаним способом композити володіють мезопористою структурою, в якій домінують пори розміром 6-12 нм, частка яких перевищує 80 %. Встановлено, що при 20 %-му вмісті вуглецевої компоненти у композиті SiO<sub>2</sub>-С за рахунок формування на поверхні наночастинок кремнезему одно-двошарового вуглецевого покриття досягається найвище значення питомої ємності ЛДС 1757 мА·год/г.

У **шостому розділі** наведено результати досліджень особливостей процесів структуроутворення пірогенного оксиду алюмінію за різних режимів газофазного синтезу. Встановлено, що пірогенний метод одержання високодисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, який включає спалювання пари AlCl<sub>3</sub> у воднево-повітряному полум'ї, вилучення з газового потоку зкоагульованих частинок та їх очищення від адсорбованих молекул HCl і Cl<sub>2</sub>, забезпечує утворення аерогелевидного продукту з питомою поверхнею 86-107 м<sup>2</sup>/г, в якому фрактальне мереживо аерогелю сформоване з частинок розміром 15-45 нм.

Апробовано технологію нашарування вуглецевого компонента із лактози на поверхню наночастинок пірогенного оксиду алюмінію, що дозволило підвищити в 2,5 і 1,3 рази питому ємність ЛДС, сформованих відповідно на

основі механічної суміші  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ацетиленова сажа та композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -C, в якому як вуглецевий прекурсор використали розчин полівінілового спирту.

Структурування розділів дисертації вдало підкреслює поставлену мету роботи та її основні завдання. Виклад результатів досліджень є планомірним і логічним, доповненим необхідною кількістю рисунків і таблиць для їх демонстрації.

**Висновки** дисертації належним чином аргументовані і повністю відображають основні результати досліджень, проведених автором.

**Достовірність та ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків** підтверджуються тим, що для досліджень у роботі використано сучасні експериментальні методики, які дають перехресні взаємно контрольовані результати. Основні результати дисертації повністю опубліковані у фахових наукових періодичних виданнях, широко обговорювалися з участю автора на профільних наукових конференціях різного рівня. Передбачення роботи підтверджені діючими лабораторними зразками ЛДС та ЕК. У тій частині роботи, де результати автора перебиваються з відомими літературними даними, вони добре узгоджуються з ними. Все це забезпечує і підтверджує обґрунтованість і достовірність отриманих у роботі наукових результатів і сформульованих на їх основі висновків.

Матеріали дисертації опубліковані в 53 наукових роботах, у тому числі 29 статтях у фахових наукових журналах, 8 з яких внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus та/або Web of Science, 19 матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій та 1 патенті на корисну модель.

**Наукова новизна.** Серед найбільш вагомих наукових результатів, **вперше** отриманих автором, слід відмітити такі:

1. Встановлено, що структура ПВМ, отриманих методом гідротермальної карбонізації вуглецевмісної сировини, на першому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, які сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 3,0-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами.

2. З'ясовано, що електрохімічні процеси в ЛДС на основі ПВМ пов'язані з утворенням на поверхні частинок вуглецю плівкової фази LiF і формуванням сполук впровадження  $\text{Li}_x\text{C}$ . Значення питомої ємності на першій стадії корелює з величиною питомої поверхні матеріалу, а на другій – із розмірами нанокластерів, з яких він сформований.

3. Встановлено, що 55-75 % втрата маси матеріалів, одержаних термічним розкладом моно(ди)сахаридів за температури 230-355°C, при нагріванні до температури 1000°C зумовлена сублімаційним випаровуванням із об'єму матеріалу карбіноїдних кластерів  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}$  (66 а.о.м.),  $\text{C}_5\text{HO}_2$  або  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$  (93 а.о.м.) та  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  або  $\text{C}_9\text{H}_2$  (110 а.о.м.), які при нагріванні відокремлюються від вуглецевої матриці і переходять у газову фазу.

4. З'ясовано, що термоокиснююча активація карбонізованого матеріалу шляхом його прожарювання за температур 800 і 1000°C у герметичному керамічному контейнері, в якому встановлюється автотермічний режим дифузійного проникнення в об'єм контейнера молекул атмосферного кисню і

зворотного виходу продуктів окиснення, забезпечує зростання у 2-14 разів питомої поверхні і 1,5-7 разів об'єму пор.

5. Запропоновано спосіб отримання синтетичного ПВМ з використанням лактози (як прекурсорю) і мезопористого гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$  (як ендотемплати), який утворюється в результаті термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  та здійснено його апробацію як електродного матеріалу ЕК.

6. Запропоновано оригінальний спосіб формування структури композитів  $SiO_2-C$  і  $Al_2O_3-C$ , суть якого полягає у нашаруванні вуглецевого компонента у вигляді пластівчастих листків на поверхню наночастинок пірогенного  $SiO_2$  і  $Al_2O_3$ , та показано переваги сформованих даним способом композитів при їх використанні як катодних матеріалів ЛДС.

Слід також відзначити ряд отриманих автором нових результатів, які мають вагомe **практичне значення**. Розроблені способи термохімічної активації та ендотемплатування вуглецевмісних прекурсорів можуть бути використані у промисловому виробництві електродних матеріалів ЛДС та ЕК. Запропонована автором технологія формування структури композиційних матеріалів шляхом нашарування вуглецевого компонента на поверхню наночастинок пірогенного  $SiO_2$  і  $Al_2O_3$  може успішно застосовуватися для підвищення питомої електропровідності нанорозмірних матеріалів, які володіють діелектричними чи напівпровідниковими властивостями. Матеріали дисертації можуть бути використані у науково-дослідних установах НАН України та навчальному процесі при викладанні спецкурсів для студентів фізичних, хімічних та матеріалознавчих спеціальностей.

**Поряд з цим, робота не позбавлена ряду недоліків, зокрема:**

1. В дисертації наведений тільки типовий спектр дослідження мікро-КРС вуглецевих матеріалів. Проте автором не вказано якому з матеріалів відповідає така залежність. Доцільно було б представити спектри мікро-КРС для усіх зразків для більш наочного порівняння динаміки зміни характеристик таких матеріалів від умов карбонізації. Підсиленням роботи були б аналогічні дослідження модифікованих вуглецевих матеріалів.

2. Отримані в роботі експериментальні результати щодо формування пористої структури вуглецевих матеріалів і механізмів електрохімічного впровадження йонів літію в них варто було б підкріпити відповідними теоретичними моделями.

3. У роботі доведено доцільність використання керамічних контейнерів для синтезу пористих вуглецевих матеріалів на основі моно(ди)сахаридів, проте не вказується, на скільки ефективними вони є порівняно із традиційно використовуваними автоклавами із нержавіючої сталі.

4. Із дисертації не зрозуміло, чи проводилися автором дослідження щодо можливості використання пористих вуглеців на основі моно(ди)сахаридів як електродних матеріалів літійових джерел струму.

5. Автором запропоновано механізм розкладу дев'ятиводного нітрату алюмінію при його термічному розпаді, проте не вказано, чим даний механізм відрізняється від існуючих на сьогодні.

6. Автор в пункті 6 наукової новизни вказує, що "сформовано електрохімічний конденсатор". Не зрозуміло, чи автору вдалося виготовити прилад, чи макет на основі заявлених матеріалів, або ж це тестування структур.

7. Враховуючи те, що значна увага в роботі приділена технологіям синтезу нових та модифікації відомих електродних матеріалів, електрохімічні пристрої на основі яких володіють високими енергоємними параметрами, запропоновані ідеї та отримані результати слід було б захистити патентами на винахід.

Проте наведені недоліки жодним чином не впливають на загальне позитивне враження від роботи.

**Висновок.** Дисертація Мандзюка В.І. є завершеною експериментальною науковою працею, в якій достатньо повно викладено всі етапи отримання наукових результатів.

Дисертація написана послідовно, зберігається логічний зв'язок при між окремими частинами роботи при викладі матеріалу. Зміст автореферату Мандзюка В.І. повністю відповідає матеріалу, викладеному в дисертації, в повній мірі передає її головні положення, результати, висновки і практичну цінність виконаної роботи.

За обсягом отриманих результатів, їх новизною, обґрунтованістю, оригінальністю та рівнем узагальнень, які в сукупності вирішують важливу науково-прикладну проблему, дисертація Мандзюка Володимира Ігоровича "Структурно-морфологічні та електрохімічні властивості турбостратного вуглецю і композиційних матеріалів  $\text{SiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ " повністю відповідає вимогам МОН України, а саме п. 10-15 "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №567 від 24.07.2013 року (зі змінами згідно з постановою КМУ № 656 від 19.08.2015р.), які висуваються до докторських дисертацій, а її автор, Мандзюк Володимир Ігорович, заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18. – фізика і хімія поверхні.

**Офіційний опонент:**

доктор фізико-математичних наук, професор  
професор кафедри загальної фізики  
Національного університету  
"Львівська політехніка"

Г.А. Ільчук

Підпис д.ф.-м.н., проф. Г.А. Ільчука засвідчую:  
Учений секретар  
Національного університету  
"Львівська політехніка"



Р.Б. Брилинський

