

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. На сьогоднішній день актуальним напрямком теоретичних і прикладних досліджень є пошук енергоефективних, екологічно безпечних і дешевих матеріалів для електродів літійових джерел струму (ЛДС) та електрохімічних конденсаторів (ЕК). У цьому ракурсі особливий інтерес представляють матеріали, які після відповідної модифікації можуть набувати нових структурно-морфологічних властивостей, що забезпечить їм покращені показники питомої ємності та енергії. До класу таких матеріалів належать пористі вуглецеві матеріали (ПВМ), отримані із вуглецевмісних прекурсорів органічного походження, та композиційні матеріали на основі нанодисперсних пірогенних оксидів і вуглецю. Розвинена питома поверхня і значний об'єм пор у випадку ПВМ та висока гомогенність композитів, яка досягається у процесі їх синтезу, створюють всі передумови для ефективного використання вказаних матеріалів у пристроях генерації і накопичення електричної енергії.

Усі ці обставини визначають **актуальність** роботи Мандзюка В.І., спрямованої на встановлення взаємозв'язків між умовами отримання турбостратних вуглецевих матеріалів і композитів $\text{SiO}_2\text{-C}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ і їх структурно-морфологічними та електропровідними властивостями; з'ясування особливостей перебігу електрохімічних процесів в ЛДС та ЕК з електродами на їх основі. Розв'язок поставлених завдань, крім незаперечного фундаментального значення, має пряме і важливе практичне значення.

Дисертацію виконано в рамках наукових тем Міністерства освіти і науки України та міжнародних проектів УНТЦ № 1709 та CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08).

Структура та зміст дисертації. Робота складається з анотацій, вступу, шести розділів, висновків, списку літературних джерел і додатків. Обсяг дисертації становить 344 сторінки тексту, який містить 146 рисунків і 55 таблиць. Вимоги щодо обсягу і структурування роботи автором дотримані.

У **вступі** добре обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання, наведено об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну і практичну цінність отриманих результатів, особистий вклад дисертанта в опубліковані роботи та їх апробацію.

Перший розділ присвячений аналізу основних результатів з питань загальних проблем ЛДС та ЕК, насамперед тих, що стосуються пошуку і створення нових електродних матеріалів на основі пористих вуглеців та кремнійвмісних сполук. На підставі проведеного аналізу автором зроблено висновок, що з метою підвищення питомих енергоємних параметрів ЛДС доцільним є використання високодисперсних оксидних матеріалів із одночасним забезпеченням їх високої електропровідності за рахунок формування на поверхні частинок вуглецевого покриття, а також застосування методів екзо- і

ендотемплатування для формування мультимодальної пористості в електродних матеріалах ЕК.

У **другому розділі** на основі даних малокутового Х-променевого розсіяння та низькотемпературної порометрії досліджено структурно-морфологічні властивості ПВМ, отримані із рослинної сировини в широкому діапазоні температур. З'ясовано, що структура ПВМ утворена масовими фрактальними агрегатами, які, в свою чергу, сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів, та поверхневими фрактальними агрегатами. Зростання температури карбонізації викликає зменшення розмірності масових фракталів та ріст розмірності поверхневих фракталів при одночасному зменшенні поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури. Встановлено, що підвищення температури карбонізації призводить також до збільшення питомої електропровідності ПВМ більш ніж на 6 порядків. Максимум провідності ПВМ досягається за температури 1100°C, що зумовлено збільшенням ступеня графітизації ПВМ. Встановлено вплив температури карбонізації на питому смінь літійового джерела струму джерело струму на основі ПВМ.

У **третьому розділі** при дослідженні взаємозв'язків між режимами термічної модифікації ПВМ, їх структурно-морфологічними та енергоємними параметрами автором підбрано оптимальні режими, за яких ЛДС володіє високими значеннями питомої ємності (1510 мА·год/г) і питомої енергії (1590 Вт·год/кг). Показано, що така поведінка пов'язана із значним зростанням питомої поверхні ПВМ за рахунок розкриття пор внаслідок термічної модифікації, що зумовлює збільшення частки заряду, затраченого на формування поверхневого твердотільного шару. Автором здійснено апробацію ПВМ як анодних матеріалів літій-йонних батарей, показана їх перспективність використання у ЛДС.

У **четвертому розділі** наводяться результати досліджень структури, морфології, електропровідності ПВМ, отриманих термолітичним розкладом моно(ди)сахаридів, та досліджується можливість їх використання як електродних матеріалів ЕК. На підставі аналізу дериватографічних залежностей і даних температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії автором було встановлено причини значної втрати маси, які полягають у сублімації карбіноїдних кластерів (C_4H_2O , C_5HO_2 або C_6H_3O) та $C_6H_6O_2$ або C_9H_2 із поверхні матеріалу. З'ясовано, що питома ємність ЕК, сформованих на основі вуглеців із сахаридів, забезпечується формуванням ПЕШ на межі розділу електрод/електроліт, а накопичення ємності за рахунок редокс-реакцій чи псевдоємності відсутнє. Встановлено, що значення питомої ємності ЕК корелює із величиною питомої поверхні і загальним об'ємом пор даних зразків.

Для збільшення питомої ємності ЕК на основі ПВМ із сахаридів автором було запропоновано ряд оригінальних підходів, які полягали у використанні під час синтезу пористих вуглеців пороутворюючих реагентів (KOH, K_2CO_3 , $ZnCl_2$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) та ендотемплати $AlOOH$, що дозволило досягти значення питомої ємності 176 Ф/г і забезпечити можливість розряджання ЕК струмами до 200 мА.

У **п'ятому розділі** досліджено можливості застосування електродних матеріалів на основі діоксиду кремнію для ЛДС як альтернативу пористим вуглецям. Для досягнення високих значень питомої ємності ЛДС автором запропоновано оригінальний підхід, який полягав у забезпеченні рівномірного розподілу струмопровідної добавки в нанодисперсному діоксиді кремнію

безпосередньо на стадії формування композиційного матеріалу SiO₂-C. Такий підхід дозволив повністю уникнути агрегування частинок при виготовленні електроду ЛДС і на порядок підвищити їх питому ємність.

У **шостому розділі** встановлено, що пірогенний метод отримання високодисперсного оксиду алюмінію, який полягає у спалюванні пари AlCl₃ у воднево-повітряному полум'ї та зумовлює утворення аерогелевидного продукту. З'ясована послідовність структурних перетворень у частинках Al₂O₃, сформованих у полум'ї. Автором запропоновано технологію нашарування вуглецевого компоненту із лактози на поверхню наночастинок пірогенного оксиду алюмінію, яка дозволила збільшити питому електропровідність композитного матеріалу Al₂O₃-C та питому ємність ЛДС, сформованих на його основі.

Усі розділи роботи належним чином структуровані, виклад матеріалу здійснено логічно і послідовно.

Висновки дисертації є добре аргументованими і обґрунтованими. Вони повністю відображають основні результати дослідження і вказують на досягнення поставленої автором мети.

Достовірність та ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків.

Аналіз результатів і матеріалу дисертації свідчить про високий рівень планування і реалізації автором значного обсягу наукових досліджень. Достовірність та обґрунтованість наукових результатів, отриманих у дисертації, забезпечується також використанням достатньої кількості сучасних експериментальних методів дослідження. Експериментальні результати математично ретельно опрацьовані і супроводжуються змістовним аналізом великої кількості бібліографічного матеріалу.

Основні результати, отримані в роботі, викладені автором у 53 наукових роботах (8 з них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus), презентувалися на десятках конференцій, тому пройшли добру апробацію.

Найбільш суттєві наукові результати та їх наукова новизна.

1. Встановлено, що ріст температури карбонізації вуглецевмісного прекурсору зумовлює зменшення розмірності масових фракталів та збільшення розмірності поверхневих фракталів при одночасному зменшенні поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури.

2. З'ясовано стадійність процесу електрохімічного впровадження йонів літію в ПВМ, яка полягає у формуванні поверхневого твердотільного шару за напруг більше 0,5 В, та нестехіометричних сполук впровадження Li_xC за менших напруг. Величина питомої ємності ЛДС на першій стадії корелює з величиною питомої поверхні матеріалу, а на другій – із розмірами нанокластерів, що формують структуру матеріалу.

3. Встановлено, що термічний розклад моно(ди)сахаридів при нагріванні до 1000°C пов'язаний із сублімаційним випаровуванням із об'єму матеріалу карбіноїдних кластерів (C₄H₂O, C₅H₂O₂ або C₆H₂O та C₆H₄O₂ або C₉H₂). Знайдено, що максимальна інтенсивність сублімаційного процесу реєструється за температур 270-280°C.

4. З'ясовано, що формування міцелярного подвійного електричного шару $\{m[C(C-O)]_nK^+(n-x)OH^-\}^{\sim}xOH^-$ у випадку гідроксильованої поверхні вуглецевого матеріалу, яка отримується в результаті реакційної взаємодії пористого вуглецю з

КОН, дозволяє досягти значення питомої ємності електрохімічного конденсатора 176 Ф/г при струмі розряду 10 мА.

5. Запропоновано спосіб отримання пористого вуглецю на основі лактози при використанні ендотемплати $AlOON$, питома поверхня та об'єм пор якого в 3,4 і 7 разів більші, ніж для вихідного матеріалу. Електрохімічний конденсатор на основі зразка $C-AlOON$ (1:1) за рахунок розвиненої мезопористості дозволяє розряджання струмами до 200 мА при збереженні ємності на рівні 121 Ф/г.

6. Запропоновано спосіб формування структури композиту SiO_2-C нашаруванням вуглецевого компоненту у формі пластівчастих листків на поверхню наночастинок кремнезему та доведено його ефективність при використанні матеріалу як катоду ЛДС.

Практична цінність отриманих результатів полягає у встановленні взаємозв'язків між умовами синтезу ПВМ і композиційних матеріалів SiO_2-C , Al_2O_3-C , їх структурою, морфологією, електропровідними властивостями та енергоємними параметрами ЕК і ЛДС на їх основі. Запропоновані автором способи модифікації пористої структури та поверхні дадуть можливість отримувати пористі і нанодисперсні матеріали із наперед заданими фізико-хімічними властивостями. Із основними результатами, висновками і положеннями роботи Мандзюка В.І. доцільно ознайомити фахівців у галузі фізики і хімії поверхні та фізики колоїдних систем. Матеріали дисертації можуть застосовуватися в науково-дослідних установах і вищих навчальних закладах при викладанні спецкурсів для студентів матеріалознавчих і хімічних спеціальностей.

Зауваження до дисертації:

1. З поставленої у роботі мети дослідження не зовсім зрозуміло, за якими критеріями були вибрані у дисертації об'єкти дослідження.
2. Не ясно, наскільки в процесі циклювання електродного матеріалу, що містить фрактали (розділ 3), змінюється фрактальна розмірність та як це впливає на характеристики ЛДС.
3. З тексту дисертації також не зрозуміло, наскільки кращі характеристики отриманих мезопористих матеріалів в порівнянні з вуглецевими матеріалами, які не мають мезопористої структури, та як вони змінювались в процесі циклювання, а також, яку оптимальну структуру повинен мати катодний матеріал для отримання найбільшої ефективності ЛДС в процесі циклювання.
4. На температурних залежностях кількості заряду Q , що переноситься у електрохімічній системі з пористим вуглецевим матеріалом (рис.2.23), спостерігаються досить різкі зміни величини Q зі зростанням температури при $750^{\circ}C$ та $1000^{\circ}C$, механізм виникнення яких не обговорюються. Розуміння цього механізму змогло б, на думку рецензента, доповнити уявлення про електрохімічні процеси на таких матеріалах.
5. Одними із основних параметрів електрохімічних конденсаторів є кулонівська ефективність та кількість циклів заряду / розряду. На жаль, у роботі відсутня інформація про дані показники, що не дає повної картини щодо перспективності використання конденсаторів на основі пористих вуглецевих матеріалів, отриманих із моно(ди)сахаридів.
6. При дослідженні кінетики електрохімічного впровадження йонів літію в досліджувані матеріали автором у повній мірі використано можливості методу імпедансної спектроскопії. Не зрозуміло, чому даний метод не

застосовувався у випадку застосування пористих вуглеців як електродів електрохімічних конденсаторів для вивчення процесів на межі розділу електрод/електроліт.

7. Запропонований автором спосіб ендотемплатування пористого вуглецю дозволив отримати мезопористий матеріал із розвиненою питомою поверхнею та значним об'ємом пор. Із метою підвищення питомої енергії електрохімічних конденсаторів доцільним було б провести тестування даного матеріалу в органічних електролітах.
8. Для отриманих в роботі матеріалів ЛДС та електрохімічних конденсаторів треба було б у багатьох випадках провести більш детальне співставлення їх характеристик за тих же умов з відомими електродними матеріалами та вказати шляхи їх подальшого поліпшення.

Зазначені вище зауваження жодним чином не стосуються основних наукових результатів і висновків роботи та не впливають на її безперечно позитивну оцінку. Дисертація Мандзюка В.І. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, практичному значенню, обсягу та оформленню є завершеною науковою працею, а отримані результати є новими і науково обгрунтованими. Наукові публікації, що представлені в наукових фахових виданнях, повністю відображають зміст роботи. Автореферат засвідчує, що робота є цілісною та завершеною, повністю відображає структуру і суть дисертації.

Вважаю, що за своєю актуальністю, новизною отриманих результатів і практичним значенням дисертація Мандзюка В.І. "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 до дисертаційних робіт (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.), 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:

Завідувач відділу електрохімії і фотоелектрохімії
неметалічних систем Інституту загальної та
неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського
НАН України,
доктор хімічних наук, професор,
член-кореспондент НАН України



Г.Я. Колбасов

Підпис Г.Я. Колбасова засвідчую.
Вчений секретар ІЗНХ НАНУ,
кандидат хімічних наук



Л.С. Лисюк

