

## 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 даний час пошук енергоефективних, екологічно безпечних і дешевих матеріалів для електродів електрохімічних джерел струму та накопичувачів електричної енергії є актуальним напрямком теоретичних і прикладних досліджень. Сучасний етап розвитку фізики і хімії електродних процесів вимагає ефективного вирішення проблем моделювання реакційно-електродифузійних процесів в системах електроліт-електрод, які пов'язані зі необхідністю достатньо точного якісного і кількісного описів даних процесів та з потребою отримання придатної для застосування на практиці теорії для прогнозування і керування цими процесами.

А тому, особлива увага науковців зосереджена на дослідженні пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) та композитів на основі кремнійвмісних сполук із вуглецем, які здатні замінити широко застосовувані у промисловому виробництві електрохімічних джерел живлення графіти природного чи синтетичного походження. До переваг даних матеріалів відноситься, насамперед, їх дешевизна, екологічна безпечність, а також наявність достатньої сировинної бази на території України. Проте, дослідження процесів струмоутворення і накопичення електричної енергії відповідно в літєвих джерелах струму (ЛДС) та електрохімічних конденсаторах (ЕК) на основі вказаних матеріалів є недостатніми із-за відсутності достовірних даних щодо взаємозв'язку між структурно-морфологічними, електропровідними параметрами дослідних зразків та питомими енергоємними характеристиками ЛДС та ЕК з електродами на їх основі. З огляду на це, **актуальність** дисертації Мандзюка В.І. не викликає сумнівів, оскільки питання пошуку оптимальних умов отримання, модифікування і дослідження фізико-хімічних властивостей ПВМ та композитів  $\text{SiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  надзвичайно важливі як для чисто наукових цілей, так і для удосконалення і розробки нових електродних матеріалів для ЛДС та ЕК.

Актуальність роботи підтверджується ще й тим, що основні дослідження проводилися в рамках досліджень, пов'язаних із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України: “Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії” (№ 0107U001381), “Фізико-хімічні процеси псевдоємнісних систем накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю” (№ 0112U001658), “Наукові основи створення наноструктурованих композиційних матеріалів для катодів високоенергоємних та потужних літєвих джерел струму” (№ 0113U001504с), а також в рамках досліджень, пов'язаних з виконанням міжнародного проекту №1709 згідно з угодою між ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника” та Українським науково-технологічним центром “Розробка лазерних і комбінованих інтеркаляційних методів для нанотехнологій

низькорозмірних структур” та виконанням міжнародного проекту “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії” CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

**Структура та зміст дисертації.** Робота складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, шести оригінальних розділів, загальних висновків, списку літературних джерел (397 посилань) та додатків, в яких наведено перелік публікацій автора за темою дисертації і відомості щодо апробації отриманих результатів. Обсяг дисертації становить 344 сторінки тексту, який містить 146 рисунків і 55 таблиць. Вимоги щодо структурування роботи та її обсягу автором дотримані.

У **вступі** обґрунтована актуальність теми дисертації, розкрито зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовано мету і основні завдання дослідження, наведено об'єкт і предмет дослідження. Подана інформація щодо наукової новизни та практичної цінності роботи, особистий вклад дисертанта в опубліковані роботи та їх апробацію.

У **першому розділі** проведено аналіз основних сфер застосування ПВМ, з'ясовано переваги, які обумовлюють їх широке застосування як електродів в ЛДС, сформульовано основні передумови щодо використання в даних пристроях пористих вуглеців, отриманих із сировини рослинного походження. Описано також, методи синтезу електродних матеріалів для симетричних ЕК. Особлива увага приділена методам екзо- та ендотемплатного синтезу ПВМ. Проаналізовано сучасні тенденції використання кремнієвих та кремнійвмісних матеріалів, що застосовуються як електроди ЛДС. Вказано причини, що не дозволяють ефективно використовувати їх для промислового виробництва ЛДС та наведено основні шляхи для їх усунення.

У **другому розділі** на основі співставлення даних малокутового Х-променевого розсіяння та низькотемпературної порометрії наведено, що структура ПВМ на першому структурному рівні утворена масовими фрактальними агрегатами, які сформовані з первинних вуглецевих нанокластерів розміром 3,0-4,8 нм, та поверхневими фрактальними агрегатами. Ріст температури карбонізації вихідної сировини призводить до зменшення розмірності масових фракталів ( $D_v = 2,65-2,00$ ) і збільшення розмірності поверхневих фракталів ( $D_s = 2,10-2,60$ ) із одночасним зменшенням поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури ( $D_s = 2,57-2,17$ ), що вказує на формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

Встановлено взаємозв'язок між структурно-морфологічними характеристиками ПВМ та енергоємними параметрами ЛДС, наведено причини значної втрати ємності при електрохімічному впровадженні йонів літію в ПВМ за рахунок формування на поверхні електродного матеріалу поверхневого твердотілого шару. Значна увага приділена автором дослідженню кінетики процесу, підбору еквівалентних електричних схем, фізичній інтерпретації кожного елемента схеми, розрахунку коефіцієнта дифузії йонів літію в електродному матеріалі методами імпедансної спектроскопії і гальваностатичного переривчастого титрування та аналізу його залежності від ступеня впровадження.

**Третій розділ** присвячений опису наукових результатів по встановленню взаємозв'язків між режимами термічної модифікації ПВМ, їх структурними,

морфологічними електропровідними властивостями і енергоємними параметрами ЛДС з електродами на основі модифікованих матеріалів. Автором підбрано оптимальні режими (400-500°C, 2,5 год), за яких ЛДС володіє максимальною питомою ємністю (~1510 мА·год/г) і питомою енергією (~1590 Вт·год/кг). Проаналізовано вплив хімічної обробки ПВМ на його структуру, морфологію та електрохімічні параметри. Встановлено, що хімічна обробка у соляній, плавиковій та азотній кислотах призводять до зменшення питомих енергоємних параметрів ЛДС.

**Четвертий розділ** присвячений опису досліджень можливості використання ПВМ, отриманих термолітичним розкладом сахаридів (глюкози, лактози і сахарози) як електродних матеріалів ЕК. Із метою підвищення питомої поверхні та загального об'єму автором запропоновано проводити термоокиснюючу активацію карбонізованих матеріалів у герметичному керамічному контейнері, в якому встановлюється автомобільний режим дифузійного проникнення в об'єм контейнера молекул атмосферного кисню та зворотного виходу продуктів окиснення. Даний підхід дав можливість підвищити у 2-14 разів питому поверхню та в 1,5-7 разів об'єм пор по відношенню до вихідних матеріалів.

Встановлено, що питома ємність ЕК, сформованих на основі ПВМ із сахаридів, забезпечується формуванням подвійного електричного шару на межі розділу електрод / електроліт, а накопичення ємності за рахунок фарадеївських процеси чи псевдоємності відсутнє.

За результатами дослідження процесу розкладу дев'ятиводного нітрату алюмінію в діапазоні температур 20-1200°C запропоновано новий спосіб отримання синтетичного ПВМ з використанням лактози (як прекурсорю) та мезопористого гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$  (як темплати). При співвідношенні  $C : Al(OH)_3 = 1:1$  вдалося досягти значення питомої поверхні 1707 м<sup>2</sup>/г і загального об'єму пор 1,546 см<sup>3</sup>/г, що відповідно в 3,4 і 7 разів більше, ніж для вихідного матеріалу.

У **п'ятому розділі** аналізуючи результати дослідження процесів електрохімічного впровадження йонів літію в мезопористий діоксид кремнію SBA-16, автор описав запропонований спосіб підвищення питомих енергоємних параметрів ЛДС за рахунок формування нових композиційних матеріалів  $SiO_2-C$ , що дозволило не тільки знизити опір передачі заряду від частинки до частинки, але і цілеспрямовано змінювати властивості самої наночастинки. Джерела струму на основі отриманих даним способом матеріалів демонструють високі значення питомої ємності 3272 і 1757 мА·год/г за густин струму відповідно  $C/250$  і  $C/20$ . Автором, також, описано вплив лазерного опромінення на енергоємні параметри ЛДС, як один із альтернативних варіантів модифікації властивостей композитів  $SiO_2-C$ .

У **шостому розділі** наводяться результати досліджень впливу режимів отримання пірогенного оксиду алюмінію на його фізико-хімічні властивості. З'ясовано, що при контактуванні пари  $AlCl_3$  з компонентами високотемпературного середовища спочатку формуються координаційно насичені гідрокомплекси  $[Al(OH)_6]^{3-}$ , з яких внаслідок конденсації формуються частинки аморфного гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$ . Подальше структурне

впорядкування та послідовні фазові перетворення забезпечують утворення у порошковому матеріалі кристалічних фаз  $Al_2O_3$ .

Досліджено можливість використання оксиду алюмінію як катодного матеріалу ЛДС. Запропоновано способи багатократного підвищення питомої електропровідності пірогенного продукту, результатом чого стало отримання композиційних матеріалів  $Al_2O_3-C$ , в якому як вуглецевий прекурсор використано розчин полівінілового спирту та D-лактозу.

**Висновки** дисертації є добре аргументованими і обґрунтованими. Вони повністю відображають основні результати дослідження і вказують про досягнення автором мети роботи.

**Достовірність та ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків** є цілком достатньою і базується на аналізі літературних джерел за проблематикою роботи, конкретній постановці мети і завдань, застосуванні сучасних взаємодоповнюючих методів досліджень, використанні сучасних прикладних математичних програм для високої достовірності інтерпретації експериментальних даних, фаховому аналізі отриманих результатів і чіткому формулюванню висновків за результатами проведених робіт.

Наукові результати, висвітлені в дисертації, опубліковано в 53 наукових роботах, у тому числі 29 статтях у фахових наукових журналах, 8 з яких опубліковано у журналах, які внесено до реєстру міжнародної наукометричної бази Scopus, 19 матеріалах міжнародних і всеукраїнських конференцій та 1 патенті на корисну модель.

**Наукова новизна.** Серед низки нових оригінальних результатів, хотілося б відзначити наступні:

1. З'ясовано, що збільшення температури карбонізації вихідної сировини від 600 до 1100°C призводить до зменшення розмірності масових фракталів ( $D_v = 2,65-2,00$ ) і збільшення розмірності поверхневих фракталів ( $D_s = 2,10-2,60$ ) із одночасним зменшенням поверхневої фрактальної розмірності відкритої пористої структури ( $D_s = 2,57-2,17$ ), що вказує на формування гладкої (нефрактальної) поверхні.

2. Встановлено оптимальні умови отримання пористих вуглецевих матеріалів (температура карбонізації 750°C) та їх подальшої термічної модифікації (температура 400-500°C, час 2,5 год), при яких літієве джерело струму володіє максимальними значеннями питомої ємності 1510 мА·год/г і питомої енергії 1590 Вт·год/кг.

3. Встановлено, що текстура матеріалу, одержаного із лактози, сформована з пластівчастих кристалітів товщиною  $\sim 0,4$  нм і розміром пелюсток 0,4-5 нм, що забезпечує їм найвище значення питомої електропровідності ( $147,5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) за температури активації 1000°C.

4. Електрохімічний конденсатор на основі матеріалу, отриманого у процесі реакційної взаємодії пористого вуглецю з активуючим реагентом KOH, володіє найбільшою питомою ємністю 176-157 Ф/г при розряджанні струмами 10-100 мА за рахунок формування гідроксильованої поверхні, при контакті якої з лужним електролітом формується міцелярний подвійний електричний шар  $\{m[C(C-O)]nK^+(n-x)OH^-\}^{x+}xOH^-$ .

5. Запропоновано спосіб отримання ПВМ з використанням лактози і мезопористого гідроксиду алюмінію  $Al(OH)_3$ , який утворюється в результаті

термодеструкції дев'ятиводного нітрату алюмінію. З'ясовано, що ЕК, сформований на основі зразка C-AlOOH (1:1) за рахунок його розвиненої мезопористої структури дозволяє розряджання струмами до 200 мА при збереженні ємності на рівні 121 Ф/г.

6. Запропоновано спосіб формування структури композиту SiO<sub>2</sub>-C шляхом нашарування вуглецевого компоненту у формі пластівчастих листків на поверхню наночастинок кремнезему. Встановлено, що при 20 %-му вмісті вуглецевої компоненти у композиті SiO<sub>2</sub>-C за рахунок формування на поверхні наночастинок кремнезему одно-двошарового вуглецевого покриття досягається найвище значення питомої ємності ЛДС 1757 мА·год/г за густини струму C/20.

До основних **практично значимих результатів** роботи слід віднести наступні:

1. Результати дослідження фрактально-пористої структури і морфології ПВМ, отриманих за рахунок карбонізації вуглецевмісної сировини та подальшої термохімічної модифікації, можуть бути використані у промисловому виробництві вуглецю із наперед заданими властивостями.

2. Лабораторні зразки ЛДС сформовані на основі ПВМ за густини струму C/20 витримують більше 90 зарядних / розрядних циклів із збереженням зарядної ємності на рівні 150 мА·год/г.

3. Синтез ПВМ при застосуванні пороутворюючих реагентів та темплат дозволяє отримати матеріали із достатньо високою питомою поверхнею (понад 2100 м<sup>2</sup>/г) та загальним об'ємом пор (більше 1,5 см<sup>3</sup>/г), що робить їх перспективними не тільки в системах генерації та накопичення електричної енергії, але дозволить використовувати як сорбенти і носіїв каталізаторів.

Дисертаційна робота Мандзюка В. І. вносить помітний вклад в розвиток фізики поверхні твердотільних матеріалів.

У той же час, до дисертації є ряд **зауважень**, зокрема :

1. Не достатньо повно розкрито механізми впливу лазерного опромінення на структуру та питомі енергоємні параметри літєвих джерел струму на основі карбоаеросилогелів та карбосилікагелів.

2. При дослідженні процесу електрохімічного впровадження йонів літію в композиційний матеріал Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> доведено ефективність запропонованого способу нанесення вуглецевого покриття на частинки нанодисперсного оксиду алюмінію, проте не розкрито взаємозв'язок між параметрами пористої структури даних композитів та енергоємними параметрами літєвих джерел струму з електродами на їх основі.

3. Слід зауважити, що оцінка електрохімічних параметрів літєвих джерел струму на основі пористих вуглецевих матеріалів і композитів SiO<sub>2</sub>-C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C була б повнішою за умови використання автором більш високих густин струмів, зокрема 0,1С-10С.

4. При виборі режимів розряду літєвих джерел струму автор використовує різні розмірності густин струму, наприклад в мкА/см<sup>2</sup> чи C/20, що в деякій мірі створює складнощі при співставленні отриманих даних по питомій ємності літєвих джерел струму, сформованих на основі різних електродних матеріалів.

5. У роботі зустрічаються окремі граматичні та стилістичні помилки .

Проте, наведені зауваження не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Таким чином, дисертаційна робота Мандзюка В.І. "Структурно-морфологічні та електрохімічні властивості турбостратного вуглецю і композиційних матеріалів  $\text{SiO}_2\text{-C}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ " є завершеною науковою роботою, яка містить великий обсяг науково-практичних досліджень, проведених автором. Усі наукові результати дисертації вчасно опубліковані у фахових журналах і доповідалися на міжнародних і всеукраїнських конференціях. Зміст автореферату не суперечить дисертації і повністю висвітлює основні положення та зміст дисертаційної роботи.

А тому, за обсягом та ґрунтовністю проведених досліджень, новизною, науковою і практичною значимостями отриманих результатів дисертація Мандзюка В.І. 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 фізико-математичного  
моделювання низьковимірних систем  
Інститут прикладних проблем механіки і математики  
імені Я.С. Підстригача НАН України (м. Львів),  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник



Д.І. Попович



Підпис *Поповича Д.І.*  
засвідчую  
Г. інсп. ВК *А*  
27 " 05 2019 р.

Львівський національний  
університет ім. Василя Стефаника  
Ф. № *03/015/2019*  
25. 06 2019 р.