

ВІДГУК

Офіційного опонента д.х.н., чл.-кор. НАН України Малетіна Юрія Андрійовича завідувача відділу нанорозмірних вуглецевих матеріалів для акумулювання енергії Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України на дисертаційну роботу Патлуна Дмитра Володимировича на тему «Технологія одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів систем резервного електроживлення», представлену на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»

Актуальність теми дисертації

Розвиток резервних систем електроживлення значною мірою залежить від енергоємності та надійності джерел акумулювання енергії, серед яких особливу роль можуть відігравати електрохімічні конденсатори. Ефективність функціонування та енергоємність електрохімічних конденсаторів великою мірою визначається властивостями композиційних матеріалів та всієї електрохімічної системи. Дослідження, результати яких наведені в даній дисертації, були спрямовані на вирішення актуальної задачі — розробці технології створення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів, призначених для використання в системах резервного електроживлення. Використання інноваційних композиційних матеріалів та асиметричних електрохімічних систем побудови конденсаторів дозволяє значно збільшити енергоємність електрохімічних конденсаторів, що відкриває нові можливості для їх впровадження в енергетичній сфері. Ця робота не лише сприяє покращенню характеристик наявних електрохімічних конденсаторів, але й стимулює подальші дослідження в напрямку розвитку матеріалознавства та технологій акумулювання енергії. Окрім того, застосування нових матеріалів може знизити витрати на виробництво та підвищити екологічну безпеку виробничих процесів. Запропонована технологія виготовлення композитних матеріалів враховує сучасні вимоги до надійності, тривалості експлуатації та економічної доцільності, що робить її актуальною для широкого кола застосувань. Реалізація запропонованих рішень сприятиме ефективному використанню ресурсів та підвищенню стійкості енергетичних систем, що особливо актуально для України.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни

Наукова новизна роботи полягає в установленні закономірностей виготовлення композитних матеріалів для високоенергоємних електрохімічних конденсаторів. На основі експериментальних досліджень вперше виявлено закономірності підвищення енергоефективності електрохімічних конденсаторів через зміну складу та фізико-хімічних властивостей компонентів композитних матеріалів.

При цьому вперше встановлено:

- Вплив природи полімерів та їх фізико-хімічних властивостей на енергетичні та механічні характеристики електроактивних матеріалів для енергоємних електрохімічних конденсаторів. Запропоновано алгоритм оцінки електроактивних тонких покриттів на металевому струмовідводі, що базується на аналізі змін електропровідності та рівня адгезії електроактивних композитів до струмовідводу.
- Вплив комбінації хінольних та кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля на рівень адсорбованого водню в композитному матеріалі. Це дозволило розробити технологію цілеспрямованого окиснення активованого вугілля для отримання водень-адсорбуючих матеріалів.
- Залежність швидкості та рівня інтеркалювання іонів іонної рідини в графіт від складу електродної композиції. Визначено, що ця величина збільшується зі зменшенням покривної здатності полімеру, розміру частинок графіту та дефектів на його поверхні.
- Причину пасивації анода електрохімічного конденсатора та зменшення рівня інтеркалювання графіту катіонами іонної рідини, якою є електрохімічний розклад іонної рідини на аноді, що призводить до утворення пасивної плівки на поверхні графітового електрода.
- Можливість інтеграції розроблених асиметричних електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п'єзоелементи та літійові джерела струму. Запропоновано практичні схеми малогабаритних гібридних енергетичних систем резервного енергоживлення.

Вважаю, що в дисертаційній роботі наукове завдання виконано повністю, а здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності. Встановлені закономірності та одержані результати є достовірними та обґрунтованими, оскільки вони підтверджені різними методами дослідження.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності

За своїм змістом дисертаційна робота Патлуна Д. В. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» та напрямкам досліджень освітньої програми «Хімічні технології та інженерія». Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг роботи становить 223 сторінок.

У першому розділі дисертаційної роботи проведено огляд наукової літератури відповідно до тематики дослідження. Показано принцип роботи різних типів електрохімічних конденсаторів, визначено їх основні електричні та енергетичні характеристики. Описані матеріали для електродів та сформульовані критерії пошуку перспективних нових матеріалів. Представлено різні варіанти технологій одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів, проаналізовано їх переваги та недоліки. Особлива увага приділялася технологічним аспектам виготовлення композитних матеріалів з

різними полімерними матеріалами. Також розглянуто технології створення полімерних композитних матеріалів для сепараторів електрохімічних конденсаторів та інших хімічних джерел струму. В результаті аналізу науково-технічної літератури було сформульовано основну мету дисертаційного дослідження.

Другий розділ дисертаційної роботи містить опис основних методів виготовлення композитів та матеріалів. Представлено основні методи дослідження характеристик композитних матеріалів та суспензій для їх одержання.

У третьому розділі описано технологічні аспекти одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з водними електролітами. Для традиційних симетричних конденсаторів на основі активованого вугілля досліджено різні схеми виготовлення електродів: вальцювання, пресування та метод ракельного нанесення. У роботі використовувалися комерційні зразки активованого вугілля: YP-80F компанії Kuraray Chemical Co. (Японія), ВАС компанії Kureha Chemical Industry Co. (Японія) та Supra 50 компанії Norit (США). У якості електропровідної добавки використовувалася вуглецева сажа Super C65 компанії TIMCAL TIMREX® (Швейцарія). Для вказаних матеріалів визначено вплив типу полімеру та технологічних параметрів процесу виготовлення електродів. Досліджено вплив різних режимів ущільнення електродів на їх фізико-хімічні та електричні властивості. Визначено оптимальні концентрації та склад електролітів для ефективної роботи електрохімічних конденсаторів з водним електролітом. Полімери, такі як полівініліденфторид (ПВДФ), політетрафторетилен (ПТФЕ), натрієва сіль карбоксиметилцелюлози (КМЦ) та стирол-бутадієновий каучук (SBR), були об'єктом дослідження для розробки електродів суперконденсаторів. Хімічна структура полімера визначала електрохімічні властивості електродів та їх стійкість до корозії. ПВДФ та ПТФЕ забезпечують високу хімічну стійкість, що робить їх ідеальними для застосування у водних електролітах. Однак встановлено, що зразки активованого вугілля втрачають до 50% питомої поверхні у випадку ПВДФ. При збільшенні молекулярної маси та кристалічності ПВДФ ефект блокування пор активованого вугілля зростає. У випадку ПТФЕ суттєво зростає гідрофобність електродів. Встановлено, що вміст ПТФЕ в електроді повинен бути менше 5%, що унеможливує розробку тонких електродів для конденсаторів рулонного типу. КМЦ забезпечує високу адгезію до субстратів, що робить його придатним для виготовлення тонких електродів. Однак відмічена втрата еластичності електродів на основі КМЦ. SBR відомий своєю гнучкістю та механічною міцністю, що дозволяє покращити властивості електродів на основі КМЦ. Вивчено різні співвідношення КМЦ з SBR з метою підвищення ефективності та стабільності електродів суперконденсаторів. Для оптимізованих зразків із співвідношенням КМЦ з SBR 1:1 досягнуто значення ємності більше 130 Ф/г, що не поступаються питомим значенням електродам на основі ПТФЕ.

У дисертаційній роботі розроблено методи виготовлення композитних матеріалів для асиметричного електрохімічного конденсатора на основі активованого вугілля та окисненого активованого вугілля. Асиметричні електрохімічні конденсатори мають у 10 разів вищу енергоємність, ніж класичні симетричні конденсатори. Асиметрична система конденсатора реалізована за

рахунок електрохімічного накопичення водню в електродах на основі активованого вугілля, що відбувається завдяки високій питомій площі адсорбції водню. Особлива увага приділена формуванню поверхневих функціональних груп на поверхні активованого вугілля шляхом його окислення. Зокрема, встановлено вплив комбінації хінольних та кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля на рівень електросорбції водню в композитному матеріалі. Встановлено, що формування функціональних груп дозволяє суттєво збільшити кількість адсорбованого водню в активованому вугіллі. Показано, що питома ємність електродів з окисненим активованим вугіллям може перевищувати 1000 Ф/г в електролітах на основі сірчаної кислоти. Електроди на основі активованого вугілля є неефективними для адсорбції водню в лужних електролітах. Для систем з лужним електролітом вперше запропоновано технологію виготовлення електродів для гібридних електрохімічних конденсаторів на основі воденьсорбуючого сплаву. Для цього представлений сплав синтезовано методами аргонно-дугової плавки та газового розпилення у середовищі аргону. Методом рентгенофлуоресцентного аналізу визначено хімічний склад одержаних сплавів, а методом дифракції рентгенівського випромінювання – їхню структуру та фазовий склад. На одержаних сплавах встановлено закономірності рівня електросорбції водню та показано можливість використання такого сплаву в парі з активованим вугіллям, що містить функціональні кисневмісні групи.

У роботі оптимізовано склади композитних матеріалів для двох типів електрохімічних конденсаторів з різними водними електролітами. Вперше встановлено закономірності для моделі балансування електродів гібридного електрохімічного конденсатора, в якому реалізований механізм електросорбції водню на негативному електроді. Досягнута питома енергоемність електрохімічних конденсаторів з кислотним та лужним електролітом на рівні 35 Вт·год/кг з робочою напругою до 1,8 В.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячено розробці технології одержання композитних матеріалів для симетричних та гібридних конденсаторів, що використовують для електроліту апротонні органічні розчинники та іонні рідини. Гібридні електрохімічні конденсатори розроблено з використанням графітового матеріалу та різних полімерних матеріалів.

У дисертаційному дослідженні особлива увага приділяється розробці технології одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з використанням графіту українського виробництва. Удосконалено технологічні аспекти очистки вітчизняного графіту Заваллівського родовища, за допомогою якої було одержано матеріал з вмістом домішок, що не перевищує 0,05%. Поряд з цим також було удосконалено технологію одержання хімічно чистого графіту, отриманого після утилізації відпрацьованих літій-залізо-фосфатних акумуляторів. У роботі вперше отримано комплексні дані про закономірності впливу гранулометричного складу природного графіту та природи полімерів на формування електроактивних матеріалів анодів гібридних електрохімічних конденсаторів.

У роботі розроблено технологію виготовлення композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів з використанням іонної рідини 1-бутил-1-метилпіролідиній - біс(трифторметилсульфоніл)імід (Pyr14TFSI). Основними

перевагами використання такого електроліту є негорючість, низька токсичність та високі енергетичні характеристики. В роботі досліджено кінетику інтеркалювання катіонів іонної рідини в полімерний композиційний матеріал на основі графіту, визначено, що рівень інтеркалювання іонів збільшується (до 240 мАгод/кг) зі зменшенням розміру частинок графіту та зниженням кількості дефектів на його поверхні. Вперше виявлено залежність швидкості інтеркалювання іонів іонної рідини в графіт від природи та концентрації полімеру, а також причини інгібування поверхні графіту продуктами розкладу іонної рідини.

Для створення гібридних електрохімічних конденсаторів високої енергоємності були проведені дослідження, спрямовані на пошук оптимальної технології виготовлення електродів гібридних суперконденсаторів на основі сполук літію: титанату літію $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та літій-залізо-фосфату LiFePO_4 . Розроблена технологія дозволяє отримувати зразки, що забезпечують показники енергоємності понад 60 Вт·год/кг. Одержані характеристики у десять разів перевищують показники традиційних електрохімічних конденсаторів.

Досліджено характеристики мембранного композитного матеріалу, отриманого електроформуванням полівініліденфториду. Отриманий матеріал представляє собою структурно складний композит, що складається з нановолокон полівініліденфториду розміром від 100 нм, розташованих у вигляді мережі. Така мембрана має високу поверхневу площу, пористу структуру та високу міцність. Отримані сепаратори порівняно з комерційними зразками. Результати досліджень показали, що мембранний композит краще змочується електролітом та має у 8-10 разів менший опір, що дозволяє використовувати її для електрохімічних конденсаторів.

Було запропоновано використання гнучкого електрохімічного конденсатора на основі струмопровідного композиту з термопластичного поліуретану LARIPUR-LPR5925, наповненого вуглецевими нанотрубками. За допомогою методу адитивного формування представлений композит був відтворений у вигляді гнучких колекторів струму необхідної форми та товщини.

У п'ятому розділі дисертації показано технологічні аспекти формування гібридних систем резервного живлення на основі розроблених електрохімічних конденсаторів. Запропоновано електричну модель, що дозволяє аналізувати інтеграцію електрохімічних конденсаторів з електрогенеруючими елементами, такими як п'єзоелементи та літєві джерела струму. Було реалізовано інтеграцію електрохімічних конденсаторів у портативну систему живлення з п'єзогенеруючим елементом. Прототип п'єзоелектричного генератора включав шість дисків PZT діаметром 27 мм у зразках взуття, що забезпечувало 25 мВт генерованої потужності під час руху людини.

У роботі досліджувались літєві елементи на основі розроблених композитів поліфторвуглецю (Li/CF_x), що мають високу енергетичну щільність для застосування у військовому обладнанні та медичних пристроях. Досліджені зразки поліфторвуглецю мали енергетичну щільність 900 мАгод/кг та дуже низький саморозряд (менше 0,5% на рік). У роботі розроблені композитні електроди $(\text{CF}_x)_n$ з ПТФЕ. Для оцінки складу електрода протестовано лабораторні елементи типорозміру BR2016. З метою підвищення вихідної потужності елементів BR2016 запропоновано її поєднання з

суперконденсатором. У роботі запропонована гібридна система, яка забезпечує стабільну роботу елемента BR2016 під час розряду струмом понад 1 мА (в 30 разів вище номінального струму розряду). У гібридній енергетичній системі значення ємності суперконденсатора впливає на ефективність системи під час імпульсного навантаження. Тому саме асиметричні електрохімічні конденсатори можуть бути ефективно використані для таких систем. Тестування гібридних систем показало, що суперконденсатори з максимальною робочою напругою 4,0 В можуть бути успішно інтегровані з літійєвим елементом BR2016. Розроблена гібридна енергетична система була проаналізована щодо енергетичної ефективності під час імпульсного навантаження протягом 30 с на рівні 200 Вт на 1 кг поліфторвуглецю. Прототип системи на основі батареї BR2016 та гібридного електрохімічного конденсатора, який забезпечував енергію в 250 мВт·год в режимі пульсуючого розряду амплітудою в 20 мВт, був успішно виготовлений та досліджений.

У висновках сформульовано ключові наукові та практичні результати дисертаційного дослідження.

Аналіз звіту щодо перевірки дисертаційної роботи на текстову схожість дозволяє зробити висновок, що дисертаційна робота Дмитра Володимировича Патлуна є результатом його самостійних досліджень і не містить плагіату, компіляції, фабрикації, фальсифікації та неправомірних запозичень. Використані тексти інших авторів мають відповідні посилання на джерела.

Мова та стиль викладених результатів

Наукова робота написана українською мовою згідно з чинними стильовими стандартами. Виклад матеріалу здійснено в науковому стилі, із застосуванням загальноприйнятих технічних термінів. Стиль роботи забезпечує легкість і доступність сприйняття для читача.

Дисертація оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертацій».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Результати дисертаційного дослідження представлено у 13 наукових роботах, з яких 3 статті опубліковані у наукових фахових виданнях України, 1 стаття в науковому виданні, що цитується в міжнародній науково-метричній базі Scopus, та 9 тез на наукових фахових конференціях.

Результати дисертації відображені в наукових публікаціях здобувача.

Принципи академічної доброчесності вважаються дотриманими.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи

Відзначаючи хороший рівень роботи, наукове та прикладне значення результатів, доцільно зробити деякі зауваження і побажання:

1. У другому розділі автор вичерпно описав матеріали та методи дослідження. Однак не зрозуміло, чим керувався здобувач у виборі вуглецевих матеріалів. На підставі чого зразки активованого вугілля, такі як UP-80F, ВАС та Supra 50, було обрано об'єктом дослідження?
2. У роботі відчувається брак чіткого обґрунтування вибору електропровідної добавки для різних типів електрохімічних конденсаторів. Обґрунтування

цього вибору повинно базуватися на аналізі фізичних, хімічних та механічних властивостей електродів, а також на врахуванні взаємодії активного шару матеріалу зі струмовим колектором. Крім того, необхідно було приділити більше уваги методам підготовки поверхні струмового колектора (особливо алюмінієвої фольги).

3. У роботі стверджується, що зразки активованого вугілля втрачають до 50% питомої поверхні у випадку використання ПВДФ як полімерного зв'язуючого. Здобувач відмічає, що при збільшенні молекулярної маси та кристалічності ПВДФ ефект блокування пор активованого вугілля зростає. Яким чином молекулярна маса та кристалічність ПВДФ можуть впливати на значення питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами?
4. Для дослідження електродної композиції враховані значення внутрішнього опору прототипів електрохімічних конденсаторів, визначеного методом імпедансної спектроскопії. Чому визначення проведене без аналізу електричної моделі прототипу? Моделювання та аналіз складових комплексного імпедансу окремих електродів та системи в цілому, безумовно, могли б доповнити розуміння електрохімічних властивостей одержаних композитних матеріалів.
5. У роботі відзначено вплив функціональних груп, а саме комбінації хінольних та кислотних функціональних груп на поверхні активованого вугілля на рівень електросорбції водню в композитному матеріалі. У роботі не наведено пояснення встановленого ефекту. Яким чином хінольні та кислотні функціональні групи можуть збільшити кількість адсорбованого водню в активованому вугіллі?
6. Для створення гібридних електрохімічних конденсаторів високої енергоємності були використані широковідомі матеріали, такі як $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ та літій-залізо-фосфат LiFePO_4 . Чим обумовлений вибір саме цих матеріалів? Чому не були досліджені більш енергоємні матеріали на основі сполук кобальту?
7. На мою думку, у роботі варто було б приділити більше уваги аналізу впливу товщини електродів та оптимізації технологій виготовлення електрохімічних конденсаторів. Особливу увагу слід було б зосередити на методах моделювання з урахуванням товщин електродів, які забезпечили б розуміння шляхів покращення електричних характеристик композиту та електрохімічного конденсатора в цілому. Також важливою є розробка великогабаритних прототипів електрохімічних конденсаторів, оскільки це безпосередньо впливає на правильність оцінки їх електричних характеристик.

Наведені зауваження та запитання не стосуються наукової новизни роботи і не впливають на її позитивну оцінку.

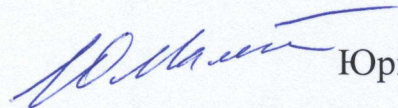
Висновок про дисертаційну роботу.

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Патлуна Дмитра Володимировича на тему «Технологія одержання композитних матеріалів для електрохімічних конденсаторів систем резервного електроживлення» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків та формою

викладу є оригінальним авторським дослідженням, що відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 р. (зі змінами) «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами). Дисертаційна робота є завершеною науковою працею, яка містить обґрунтовані результати, що мають наукову новизну, теоретичне та практичне значення, а її автор Патлун Дмитро Володимрович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

Офіційний опонент:

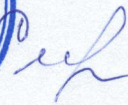
Завідувач відділу нанорозмірних
вуглецевих матеріалів для
акумулявання енергії Інституту
сорбції та проблем ендоекології НАН
України
д.х.н., чл.-кор. НАН України

 Юрій МАЛЮТИН

Підпис д.х.н., чл.-кор. НАН України
Малютіна Ю. А. засвідчую,

Вчений секретар ІСПЕ НАН України
канд.хім.наук





Світлана МЕЛЕШЕВИЧ