

Відзив

офіційного опонента

доктора фізико-математичних наук,

професора Молодкіна Вадима Борисовича

на дисертаційну роботу **Ващинського Віталія Михайловича**

“Електрохімічні та сорбційні властивості активованого вуглецю, отриманого із рослинної сировини”, подану до захисту на здобуття

наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Актуальність теми. Цілеспрямована розробка методик отримання та модифікації нанопористого вуглецю для електрохімічних конденсаторів (суперконденсаторів) на сьогоднішній день є важливим і актуальним науковим і практичним завданням з огляду на можливості його використання. Основні вимоги до електродного матеріалу, зокрема, висока ($\sim 1500 \text{ м}^2/\text{г}$) питома поверхня та розподіл пор за розмірами для конкретного електроліту можна реалізувати шляхом використання відповідних методик синтезу та модифікації вуглецевого матеріалу, що було здійснено дисертантом, зокрема, синтез активованого вуглецю проводився на основі рослинної сировини, а для його модифікації застосовувались термохімічні методи з використанням різноманітних активаторів. При цьому після кожного технологічного циклу проводилися дослідження фізико-хімічних властивостей (структура, морфологія, адсорбційна здатність, електрохімія) синтезованих матеріалів. Тому, безумовно, встановлення закономірностей формування практично важливих характеристик активованого вуглецю для створення суперконденсаторів при реалізації оптимальних умов його отримання і модифікації є новим і актуальним.

Тема дисертації безпосередньо пов'язана із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, а саме: “Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії” (№ 0107U001381); “Фізико-хімічні процеси в псевдоємнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю” (№ 0112U001658), а також за підтримки міжнародного проекту: “Наноматеріали в пристроях генерації та накопичення електричної енергії” CRDF/USAID (UKX 2-9200-IF-08) та МОН України (М/130-2009).

Основні експериментальні результати, в дисертації систематизовані та проаналізовані на сучасному науковому рівні, представлена їх інтерпретація, що свідчать про достатньо високу професійну кваліфікацію автора.

Достовірність отриманих в роботі наукових результатів підтверджується статистичним підходом до їх обробки, використанням ряду сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження та адекватного програмного забезпечення для математичної обробки результатів експерименту.

Структура та зміст дисертаційної роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 173 сторінках, містить 68 рисунки та 14 таблиць. Бібліографічний список містить 175 літературних джерел.

Матеріали дисертаційної роботи викладені в 17 наукових публікаціях, у тому числі в 6 статтях у фахових журналах, зокрема, 4 з них опубліковано у фахових журналах, які внесено до реєстру міжнародних наукометричних баз, матеріалах 10 міжнародних конференцій.

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

У *першому розділі* представлено стан досліджуваної теми, різноманітні методики отримання нанопористого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів та селективної сорбції. Розглянуто вплив умов отримання та модифікації вуглецевого матеріалу на його електрохімічні властивості. Представлені дані про основні енергетичні параметри електрохімічних конденсаторів та їх залежність від структурних особливостей пористого вуглецевого матеріалу (ПВМ) та електроліту. Матеріали цього розділу свідчать про добру підготовку та обізнаність дисертанта з тематикою досліджень, вміння критично оцінювати попередні дослідження та зосередитись на проблемах.

У *другому розділі* описано реалізовані методики гідротермальної карбонізації вихідної сировини при високому тиску водяної пари з її подальшою термічною активацією. Представлені основні методи, які використовувались для проведення досліджень та які забезпечували достовірність та повторюваність отриманих результатів при діагностиці наноматеріалів та конденсаторних систем. Наведено способи виготовлення

електрохімічних конденсаторних систем, розглянуто особливості методики вимірювання надвеликої ємності і опорю електрохімічних конденсаторів.

У *третьому розділі* представлено результати досліджень властивостей отриманих вуглецевих матеріалів, які піддавалися хімічній обробці та термічній модифікації. Показано, що термічна модифікація карбонізованого вуглецю призводить до зростання площі питомої поверхні та загального об'єму пор. методами ІЧ-спектроскопії, електронної мікроскопії та порометрії встановлено зміни структури вуглецевого матеріалу при дії зовнішніх чинників. Показано, що розподілом пор за розмірами можна управляти шляхом зміни вмісту КОН у суміші С/КОН в процесі активації вуглецевого матеріалу.

У *четвертому розділі* методами імпедансної спектроскопії, хронопотенціометрії і вольтамперометрії досліджено процеси в подвійному електричному шарі, утвореному модифікованим вуглецевим матеріалом та електролітом. Встановлено, що значення енергетичних параметрів електрохімічних конденсаторів корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів, об'ємом мікропор та розмірами іонів електроліту. Показано, що найбільш придатним для створення електродів електрохімічних конденсаторів є нанопористий вуглець із площею поверхні 800–1000 м²/г та в залежності від використововуваного електроліту відповідним розподілом між мікропорами (0,8–2 нм) та мезопорами (2–50 нм) всередині матеріалу при ідентичних інших характеристиках.

Наукова новизна. До найбільш вагомих нових наукових результатів, отриманих та винесених дисертантом на захист, можна віднести наступні:

- вперше встановлено закономірності впливу температури карбонізації, наявності активуючих реагентів на структурно-морфологічні, адсорбційні та електрохімічні властивості ПВМ. Зокрема, показано, що одним із оптимальних способів отримання активного вуглецевого електродного матеріалу є карбонізація вихідної сировини рослинного походження в закритому об'ємі при температурі 320–520°C з наступною хімічною активацією гідроксидом калію в інтервалі температур 850–920°C;
- показана можливість керування розподілом пор за розмірами ПВМ шляхом зміни вмісту КОН в суміші С/КОН у процесі активації. Показано, що хімічна обробка вуглецю КОН дозволяє отримати матеріали з великою питомою поверхнею (~1030–1500 м²/г) та збільшити загальний об'єм пор до 0,78 см³/г;
- доведено, що одним з найважливіших факторів, який визначає ємнісні

характеристики досліджуваних ЕК є електропровідність електроліту. Встановлено, що оптимальним є використання 40% водного розчину солі КІ. Показано, що для електрохімічної системи ПВМ/КІ відбувається реалізація двох механізмів накопичення енергії: формується ПЕШ іонами K^+ на поверхні вуглецю та відбувається псевдоємнісне накопичення іонів I^- на поверхні матеріалу, що забезпечує питому ємність ПВМ в межах 155–175 Ф/г при розрядному струмі 50 мА;

- з'ясовано, що із зростанням температури обробки вуглецевого матеріалу розвиток його пористої структури сповільнюється, а отже, знижуються і сорбційні властивості даних матеріалів. Максимальну адсорбційну активність по метиленовому блакитному (МБ), метиловому оранжевому (МО) та йоду (Й) має матеріал, отриманий карбонізацією вихідної сировини в інтервалі температур 300–400°C ($A_{MB} = 280\text{--}325$ мг/г, $A_{MO} = 370\text{--}380$ мг/г, $A_{I} = 860\text{--}910$ мг/г).

Практичне значення визначається можливістю використання одержаних результатів при розробці та вдосконаленні методів отримання нанопористих вуглецевих матеріалів. Сформовані лабораторні зразки електрохімічних конденсаторів на основі отриманого нанопористого вуглецевого матеріалу за своїми енергетичними параметрами та функціональними характеристиками не поступаються відомим світовим аналогам.

Достовірність і ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій. Основні наукові положення, висновки і рекомендації дисертації є достатньо обґрунтованими. Достовірність отриманих результатів підтверджується комплексним використанням сучасних експериментальних методик, аргументованим залученням відомих наукових уявлень до пояснення спостережуваних ефектів.

До дисертаційної роботи можна зробити наступні **зауваження**, а також висловити наступні побажання.

1. У розділі III детально описано результати дослідження ізотерм адсорбції азоту вуглецевих зразків, термічно модифікованих при температурі 673 К за різної тривалості обробки, та вказано на зміну вмісту мікропор при зміні параметрів термічної обробки. Бажано було б більш детально дослідити залежність розподілу пор за розмірами при різних температурах термічної обробки та в більш широкому діапазоні.

2. При постановці задач, які були вирішені в дисертаційній роботі, відмічено, що вихідний ПВМ отримували з рослинної сировини, структура якої є визначальною при формуванні системи пор внаслідок її карбонізації та активації. На мій погляд, в дисертації слід було б приділити більше уваги аналізу складу та структури вихідної сировини, її хімічному складу (лігатури). Адже цей склад може значно відрізнятись в залежності від того, в якій місцевості брали рослинну сировину, які добрива використовували при її вирощуванні тощо.
3. При обговоренні експериментальних результатів, які дозволили виконати завдання, пов'язані із розробкою матеріалу для оптимізації практично важливих характеристик конденсаторів, автор не в достатній мірі приділив увагу аналізу механізмів утворення подвійного електричного шару в електролітах різної природи.
4. Було б доцільно більш конкретно представити результати досліджень сорбційних властивостей активованого вуглецю в залежності від умов і режимів отримання.

Висновок. Виходячи з вище наведеного, вважаю, що дисертаційна робота Ващинського В.М. за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, об'ємом та практичним значенням є завершеною науковою працею в рамках поставленої задачі, а отримані в ній результати є новими і науково обґрунтованими. Дисертаційну роботу викладено з достатньою повнотою, необхідною кількістю рисунків і таблиць, які її добре ілюструють. Основні результати дисертації в повному обсязі опубліковано в фахових наукових журналах, в тому числі і у фахових журналах, які внесені до реєстру міжнародних наукометричних баз та неодноразово доповідалися і апробовані на міжнародних конференціях.

Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій отримання електродних матеріалів для пристроїв накопичення та перетворення енергії.

Автореферат дисертації повністю відображає її зміст. Об'єм та оформлення автореферату відповідають вимогам МОН України.

Дисертаційна робота Ващинського В.М. "Електрохімічні та сорбційні властивості активованого вуглецю, отриманого із рослинної сировини" повністю відповідає вимогам МОН України до дисертаційних робіт (п. 11–15 "Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання

старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24.07.2013 р.), а її автор — Ващинський Віталій Михайлович — заслуговує присвоєння йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні.

Офіційний опонент
головний науковий співробітник
відділу теорії твердого тіла
Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
член-кореспондент НАН України
доктор фізико-математичних наук, професор

В. Б. Молодкін



член-кореспондент НАН України В. Б. Молодкіна засвідчую:

членський секретар Інституту металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України
к.ф.м.н.

Є. В. Кочелаб.

