

Відгук

офіційного опонента

на дисертацію **Ващинського Віталія Михайловича**

“Електрохімічні та сорбційні властивості активованого вуглецю, отриманого із рослинної сировини”, представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Пористі вуглецеві матеріали (ПВМ) завдяки своїй структурі та фізико-хімічним властивостям проявляють значне зацікавлення для різноманітних сфер науки та виробництва, зокрема, в якості каталітичних, електрохімічних та сорбційних матеріалів. Одним із важливих напрямків досліджень є можливість використання даних матеріалів для електродів молекулярних накопичувачів енергії (електрохімічних конденсаторів). Переваги, які надає даний матеріал при створенні високоефективних електрохімічних конденсаторів, полягають в тому, що механізм заряд/розряду подвійного електричного шару є оборотним і відтворюваним до сотень тисяч циклів, тривалість яких становить доли секунди. Крім того, велика питома потужність, тривалий термін роботи, екологічність технології виготовлення й утилізації, простота адаптації відкривають широкі перспективи використання електрохімічних конденсаторів в якості джерел живлення різноманітних пристроїв електроніки.

Важливою проблемою є отримання даних матеріалів з відповідними питомою площею поверхні та розподілом пор за розмірами. Тому, вдосконалення структури та фізико-хімічних властивостей ПВМ за допомогою різноманітних зовнішніх впливів, зокрема, термохімічної модифікації при реалізації оптимальних умов і режимів його отримання, є актуальним і обумовлює новизну роботи. Ця тема безпосередньо пов'язана із науковою тематикою Міністерства освіти і науки України, а саме: «Наноматеріали в новітніх пристроях генерування і накопичення електричної енергії», «Фізико-хімічні процеси в псевдоємнісних системах накопичення електричної енергії на основі нанопористого вуглецю» тощо.

Значна кількість цікавих експериментальних результатів, які в дисертації систематизовані та проаналізовані на сучасному рівні, їх продумана інтерпретація, свідчать про достатньо високу професійну кваліфікацію автора.

Достовірність отриманого в роботі наукового матеріалу підтверджується статистичним підходом до його обробки, використанням ряду сучасних взаємодоповнюючих методів дослідження та програмного забезпечення для математичної обробки результатів експерименту.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел, викладена на 173 сторінках, містить 68 рисунки та 14 таблиць. Бібліографічний список містить 175 літературних джерел.

Матеріали дисертації 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 сформульовано мету та завдання роботи, визначено наукову новизну та практичну значимість отриманих результатів, обґрунтовано їх актуальність.

У першому розділі наведений сучасний стан проблеми, яка вирішується дисертантом, представлені різноманітні методики отримання нанопористого вуглецю для електродів електрохімічних конденсаторів та селективної сорбції. Розглянуто вплив умов отримання та модифікації вуглецевого матеріалу на його фізико-хімічні властивості. Наведені дані про основні питомі характеристики електрохімічних конденсаторів та їх залежність від структури ПВМ та типу електроліту. Матеріали цього розділу свідчать про обізнаність дисертанта з досліджуваною тематикою, вміння критично оцінювати наведені у літературі результати досліджень та дали змогу зосередитись на конкретній проблематиці.

У другому розділі описана методика гідротермальної карбонізації вихідної сировини при високому тиску водяної пари з її подальшою термічною активацією, яка були реалізована дисертантом. Описані основні методи, які використовувались для проведення досліджень та які забезпечували

достовірність та повторюваність отриманих результатів при діагностиці нанопористого вуглецю та відповідних конденсаторних систем. Наведено способи виготовлення електрохімічних конденсаторів, розглянуті особливості методики вимірювання надвеликої ємності і опору електрохімічних конденсаторів.

У третьому розділі представлені результати досліджень властивостей отриманих ПВМ, які піддавалися хімічній обробці та термічній модифікації. Показано, що їх термічна модифікація призводить до зростання питомої поверхні та загального об'єму пор. Методами електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії, та порометрії досліджено зміни пористої структури вуглецевого матеріалу при дії нагрівання та хімічної модифікації. Показано, що розподілом пор за розмірами можна керувати шляхом зміни вмісту КОН у суміші С/КОН в процесі термохімічної активації ПВМ.

У четвертому розділі методами імпедансної спектроскопії, хронопотенціометрії і вольтамперометрії досліджені електронно-іонні перетворення в ПЕШ, утвореному модифікованим ПВМ та відповідним електролітом. Встановлено, що значення питомих характеристик електрохімічних конденсаторів корелюють із величиною питомої поверхні досліджуваних матеріалів, об'ємом мікропор та розмірами іонів електроліту. Встановлено, що найбільш придатним для створення електродів електрохімічних конденсаторів є ПВМ із площею поверхні $800-1000 \text{ м}^2/\text{г}$ та в залежності від використовуваного електроліту відповідним розподілом між відсотковим вмістом мікро- (0,8-2 нм) та мезопор (2-50 нм) в об'ємі матеріалу при ідентичних інших характеристиках.

Наукова новизна. До найбільш вагомих наукових результатів, отриманих дисертантом, можна віднести наступні:

- 1) вперше встановлено закономірності температурного впливу на процес карбонізації та структурно-морфологічні, адсорбційні і електрохімічні властивості ПВМ. Показано, що одним із оптимальних способів отримання ПВМ є карбонізація сировини рослинного

походження в закритому об'ємі при температурі 320-520 °С з наступною хімічною активацією гідроксидом калію в інтервалі температур 850-920 °С;

2) показана можливість керування розподілом пор за розмірами ПВМ шляхом зміни вмісту КОН в суміші С/КОН у процесі активації. Встановлено, що хімічна обробка ПВМ КОН дозволяє отримати матеріали з великою питомою поверхнею (~1030-1500 м²/г) та об'ємом пор до 0,78 см³/г;

3) отриманий модифікований ПВМ, використаний в електрохімічному конденсаторі, дозволяє у водному розчині електроліту (КОН) досягнути питомої ємності ~190 Ф/г при оптимальному співвідношенні КОН/активований вуглець = 1:1. З'ясовано, що збільшення процентного вмісту КОН під час хімічної активації призводить до зменшення питомої ємності ПВМ та збільшення внутрішнього опору ЕК.

4) з'ясовано, що із зростанням температури обробки вуглецевого матеріалу розвиток його пористої структури сповільнюється, що призводить до зниження сорбційних властивостей даних матеріалів. Максимальною адсорбційною активністю по метиленовому блакитному (МБ), метиловому оранжевому (МО) та йоду (Й) володіє матеріал, отриманий карбонізацією вихідної сировини в інтервалі температур 300...400 °С ($A_{\text{МБ}} = 280-325$ мг/г, $A_{\text{МО}} = 370-380$ мг/г, $A_{\text{Й}} = 860-910$ мг/г).

Практичне значення визначається можливістю використання отриманих результатів при розробці та вдосконаленні методів отримання нанопористих вуглецевих матеріалів. Запропоновані ПВМ, що володіють питомою площею поверхні 1300-1500 м²/г, можуть бути використані в якості електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів, які, за своїми питомими характеристиками, не поступаються світовим аналогам.

Достовірність і ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій. Достовірність отриманих результатів підтверджується

комплексним використанням сучасних експериментальних методик, аргументованим залученням відомих наукових уявлень до пояснення механізмів і процесів, що відбуваються в електрохімічних системах конденсаторного типу.

До дисертації можна зробити наступні **зауваження та побажання**:

1. Із табл. 3.2 не зовсім зрозуміло в якому відсотковому співвідношенні брався ПВМ щодо КОН.

2. У тексті дисертації не пояснено для яких зразків наведені мікрофотографії (рис. 3.6) і за яких умов був отриманий даний зразок.

3. Слід також було зазначити, якими моделями користувався автор при розрахунку розподілу пор за розмірами методами малокутового рентгенівського розсіювання та низькотемпературної порометрії.

4. У дисертації не вказано причини вибору різних концентрацій калійвмісних електролітів для дослідження електрохімічної поведінки системи ПВМ/електроліт.

Висновок. Однак, вказані вище недоліки не зменшують наукову і практичну цінність, достовірність отриманих результатів та обґрунтованість основних висновків. Але їх врахування автором було б доцільним при виконанні подальших досліджень у цьому науковому напрямку.

Оцінюючи дисертацію Ващинського В.М. у цілому, слід підкреслити, що вона являє собою ґрунтовну наукову працю, в якій з достатньою повнотою викладено всі етапи отримання наукових результатів – від критичного аналізу значної кількості літературних джерел та опису методів і процедур виконання експерименту аж до детального аналізу усієї сукупності отриманих експериментальних і теоретичних результатів та побудови моделей досліджуваних явищ. Результати роботи можуть бути використані при розробці нових технологій при отриманні електродних матеріалів для пристроїв накопичення та перетворення енергії. Дисертація написана виразно і послідовно, при викладенні матеріалу зберігається логічний зв'язок між окремими частинами роботи. Оформлення роботи відповідає нормативам, встановленим відповідними вимогами для кандидатських дисертацій. Текст автореферату не суперечить

змісту дисертації і повністю відображає основні наукові результати та положення, викладені в ній.

Заключення. 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

завідувач відділу фізико-математичного

моделювання низьковимірних систем

Інституту прикладних проблем механіки

і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України

доктор фізико-математичних наук,

старший науковий співробітник



Д.І. Попович



Підпис *Поповича Д.І.*
засвідчую
Ст. інсп. ВК *ДІП*
"06" 05 2016 р.

Прикарпатський національний
університет ім. Василя Стефаника
ІДОР № *0302-11/16*
06 05 2016 р.