

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Садової Марії Михайлівни**
«Модифікування енергетичного стану нанопористого біовуглецю для
адсорбентів і електродів суперконденсаторів»,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Актуальність теми дисертації. Розробка нових електронних пристроїв, електромобілів, систем автономного електричного живлення вимагає створення джерел живлення з покращеними питомими характеристиками – електричною ємністю, потужністю, терміном служби. Найкращими матеріалами для цих цілей є нанопористі матеріали. З іншого боку, вирішення задач екології потребує високоефективних адсорбентів для очищення питної води, стічних вод та газових викидів. І тут також на перше місце можна поставити нанопористі вуглецеві матеріали. Одним із оптимальних способів розв'язання означених задач може стати комплексне використання активованого вугілля (АВ), одержаного внаслідок карбонізації та активації матеріалів рослинного походження. Як сировину автор дисертації пропонує використати відходи переробки сільськогосподарської продукції та харчової промисловості. Оскільки, Україна має значний потенціал у даних галузях економіки, то і генерована кількість відходів є суттєвою. Однак синтезувати якісне АВ не так просто – недоліком основних методів активаційної карбонізації є висока зольність та низька сорбційна активність отриманого вугілля. Тому у роботі Садової М. М. зроблено акцент на ультразвуковій (УЗ) модифікації отриманого біовуглецю. Отже, дисертація направлена на пошук рослинної сировини, яка би забезпечувала АВ з неординарними ємнісними чи/і адсорбційними характеристиками, оптимізацію способів модифікування біовуглеців, а також комплексних досліджень їх структури і фізико-хімічних властивостей, що є актуальним й обумовлює новизну роботи.

Тема дисертації безпосередньо пов'язана з науковою тематикою кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства НУ «Львівська

політехніка», а саме „Нанотехнології і наноматеріали для потреб електроніки та високоємних накопичувачів енергії” і „Фізико – хімічні методи водопідготовки для технологічних процесів та модифікації матеріалів”.

Велика кількість експериментальних результатів, починаючи від синтезу біовуглеців і закінчуючи аналізом зміни їхньої енергетичної будови, у роботі добре систематизовані та проаналізовані з використанням сучасних методів, а продумана інтерпретація говорить про достатньо високу кваліфікацію автора.

Достовірність отриманого у роботі наукового матеріалу підтверджується високою точністю проведених вимірювань та моделювання, а також використанням сучасних, і взаємодоповнюючих методів дослідження зокрема, таких як скануюча електронна спектроскопія, рентгенодифракційний аналіз, метод малокутового розсіювання рентгенівських променів, електрохімічні методи (імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія, хронопотенціографія), ізотермічна адсорбція/десорбція азоту, адсорбційні методи та ін..

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Основна частина має 135 сторінок, 18 таблиць та 33 рисунки. Список використаної літератури містить 159 посилань. Матеріали дисертації опубліковані в 20 наукових працях, серед яких 7 статей, з них 5 – у наукових фахових виданнях України, 12 матеріалів та тез доповідей на конференціях, 3 публікації – у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus або Web of Science, 1 патент України на корисну модель.

Дисертація містить значну кількість експериментального матеріалу, який добре структурований та проаналізований. Зокрема, автор встановив, що серед харчових біопрекурсорів для синтезу нанопористого біовуглецю стовбури і листя кукурудзи та буряковий жом після активаційної карбонізації формують електронну структуру і фрактальну будову, придатну до УЗ модифікації, що забезпечує не лише підвищення сорбційної ємності біовуглецю чи ефективності ємнісного накопичення на його межі з електролітом, але і їх функціональну гібридизацію.

Серед найбільш вагомих **наукових результатів**, вперше отриманих автором, слід зазначити наступні:

- з'ясовано, що УЗ опромінення синтезованого АВ призводить до суттєвого росту густини станів на рівні Фермі з одночасною асиметризацією ширини області просторового заряду у твердій фазі при катодній і анодній поляризаціях, забезпечуючи надвисокоємнісне (до 214 Ф/г) накопичення заряду у від'ємній області потенціалів. Таке зростання ємності може мати місце виключно за рахунок зміщення рівня Фермі в енергетичну область з підвищеною густиною станів делокалізованих електронів без помітних змін площі поверхні сорбційних пор;
- доведено, що оцінювання питомої площі поверхні вуглецевих сорбентів у широких межах (від 30-40 м²/г до 2000 м²/г) можна здійснювати на основі ізотерм адсорбції метиленового синього з його водних розчинів з урахуванням додаткової характеристики поверхні – гідрофільності.

Практичне значення дисертації полягає в тому, що розроблені методики синтезу і модифікування нанопористих біовуглеців можуть бути використані як для одержання матеріалів для виготовлення суперконденсаторів, так і високоефективних сорбентів. Сформовані біовуглеці володіють суттєво збільшеною порівняно з ринковими матеріалами питомою ємністю (до 179 Ф/г) і можуть бути безпосередньо впроваджені в серійне виробництво. Крім цього, встановлені механізми зміни електронної енергетичної топології та фрактальної будови нанопористих біовуглеців внаслідок їх УЗ модифікацій та виявлена асиметризація динамічної вольтамперограми дає змогу їх ефективного застосування в несиметричних молекулярних накопичувачах енергії. З іншого боку, показано високу сорбційну здатність синтезованого АВ, що дозволяє його використання як ефективного сорбента, наприклад, для широкого спектру нафтопродуктів.

Ці та низка інших результатів, представлених у дисертації Садової М. М., є оригінальними і достатньо обґрунтованими, володіють науковою новизною та

мають практичну цінність. Вони опубліковані у фахових наукових періодичних виданнях, широко обговорювалися на профільних наукових конференціях міжнародного рівня. Дисертація добре оформлена та проілюстрована. Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту і адекватно передає основні наукові результати дисертанта.

Але незважаючи на те, що у дисертації Садової М.М. одержано цілу низку важливих наукових і практичних результатів, сама робота не позбавлена певних вад. Це спричинило появу наступних зауважень та побажань:

1. Другий розділ дисертації присвячено описові методів синтезу, модифікації та дослідження властивостей активованого вугілля. До багатьох методів подано докладне теоретичне пояснення. На мою думку, варто було би більш детально прописати і експериментальну складову – як і у якій формі готувалися зразки для досліджень, чому вибиралися ті чи інші режими при дослідженнях. Детально це прописано для підрозділів 2.5 та 2.6, а вже у підрозділах 2.4.4 і 2.7 цього не зроблено. Наприклад, у підрозділі 2.8 описано метод циклічної вольтамперометрії, але не вказано, у яких діапазонах струмів та напруг проводилися вимірювання.

2. У підрозділі 4.3 описано результати визначення за методикою Боєма вмісту карбоксильних, лактонних і фенольних кисневмісних поверхневих груп. Однак не вказано, для якого із досліджуваних видів вугілля це дослідження проведено. У табл. 4.2 вказано просто «активоване вугілля вихідне» та «після ультразвукового впливу».

3. Таблиці 4.4 і 4.5 для кращого сприйняття доцільно було би об'єднати, бо колонки у одній та у другій одні і ті ж самі, а висновки робляться спільно для результатів, представлених у обох таблицях.

4. На рис. 5.4. зображено цикл заряду-розряду постійним струмом дослідного зразка конденсатора з близькими за масою електродами з синтезованого немодифікованого біовуглецю. Розрахована кулонівська ефективність при цьому становить близько 98 %. Даний параметр є важливим з точки зору кількості циклів стабільної роботи суперконденсатора. Однак, ніде у роботі не проаналізовано, чи змінюється кулонівська ефективність внаслідок

модифікування за допомогою ультразвуку у докавітаційному та кавітаційному режимах, хоча вимірювання зарядно-розрядних кривих проведено для усіх видів біовуглеців.

Однак ці зауваження не мають вирішального впливу на загальну позитивну оцінку дисертації та не зменшують її наукової і практичної цінності. Дисертація є завершеною працею, в якій отримано нові наукові результати, важливі для розвитку фізики твердого тіла.

За обсягом отриманих результатів, оригінальністю та рівнем узагальнень, що сукупно розв'язують важливу науково-прикладну задачу, можна зробити висновок про те, що дисертаційна робота Садової Марії Михайлівни «Модифікування енергетичного стану нанопористого біовуглецю для адсорбентів і електродів суперконденсаторів» повністю відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою КМУ №567 від 24.07.2013 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19.08.2015 р. і №1159 від 30.12.2015 р.) щодо актуальності, наукової новизни і практичного значення, а її автор Садова Марія Михайлівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата технічних наук зі спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, с.н.с.,

начальник відділу НВП «Електрон-Карат»



С. І. Круковський

Підпис С. І. Круковського засвідчую:

Начальник відділу кадрів



Г.Ф. Саламаха