

## ВІДГУК

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

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

*Актуальність теми.* Широке використання пористих вуглецевих матеріалів в різних областях науки і техніки обумовлене наступними причинами: наявність високої електрокаталітичної активності і селективності; висока тепло- і електропровідність; можливість отримання в дисперсній і компактній формі; висока хімічна і електрохімічна стабільність; недефіцитність вихідної сировини і відносно низька вартість вуглецевих матеріалів та виробів із них. Беручи до уваги загострення екологічної ситуації, вони є незамінними сорбентами в очищенні питної та стічних вод, а з врахуванням високорозвинutoї пористої структури активоване вугілля є перспективним матеріалом для створення ефективних високоємних систем акумулювання та зберігання енергії. Саме ці два основні напрямки використання вуглецевих наноструктурованих матеріалів, які є надзвичайно актуальними сьогодні, розглянуто в даній дисертаційній роботі.

Властивості наноструктурованих вуглецевих матеріалів багато в чому визначаються методами активації і характеристиками вихідної сировини. Зокрема, використання біосировини для отримання нанопористого вуглецю слід враховувати певні недоліки основних методів активації біосировини, зокрема висока зольність та низька сорбційна здатність вугілля на виході. Тому розробляються додаткові методи модифікації отриманого матеріалу після активації. Досягнення успіху на цьому шляху можливе лише при глибокому розумінні процесів, що відбуваються у біоматеріалах у процесі синтезу і післясинтезного модифікування. А це вимагає пошуку біосировини, активоване вугілля з якої мало би неординарні ємнісні чи/і адсорбційні характеристики. Тому отримання та оптимізація способів його модифікування, а також комплексне дослідження його структури і фізико-хімічних властивостей є

актуальними питаннями, які становлять основну суть проведених дисертантом досліджень.

**Основний зміст роботи.** У першому розділі проаналізовано сучасний стан досліджень, пов'язаних із одержанням, модифікацією і застосуванням активованих вуглецевих матеріалів, одержаних з рослинної сировини. Особлива увага приділена методам модифікації структури вуглецевих матеріалів, застосуванню їх у якості адсорбентів та матеріалів для виготовлення електродів суперконденсаторів. У другому розділі приведені методики одержання, модифікації та дослідження вуглецевих матеріалів, які використовувались при виконанні дисертації, а саме методика вибору сировини рослинного походження для отримання біовуглеців, її піроліз та активація, методика ультразвукового модифікування, а також опис методів дослідження структурних, адсорбційних і поляризаційних властивостей одержаного нанопористого вугілля. У третьому розділі проаналізовано X-променевими методами структурні характеристики біовуглеців, вихідними матеріалами для якого були відходи переробки кукурудзи – качани (АВК), листки (АВЛ), стебла (АВС) і сухий буряковий жом (АВЖ). Встановлено мікронеоднорідну будову досліджуваних матеріалів, яка проявляється у формуванні графітоподібних та графенових нанокристалів, розподілених в аморфній фазі. Відзначено, що домінуючий внесок (від 75 до 82%) в кристалоподібну складову дають тривимірні графітоподібні кристаліти. Також оцінено структурні параметри отриманих вуглецевих матеріалів. Четвертий розділ дисертації присвячений вивченню процесів адсорбції та аналізу поверхні нанопористих біовуглеців до та після модифікації ультразвуковим опроміненням у кавітаційному та докавітаційному режимах. Дисертантом встановлено, що ультразвукове опромінення у докавітаційному і кавітаційному режимах синтезованих біовуглецевих матеріалів не лише ефективно подрібнює його частинки, але і зменшує загальну кількість поверхневих груп та призводить до зростання гідрофільності без значних змін пористої структури. Проведено аналіз сорбційної здатності вихідного та модифікованого вугілля для різних видів нафтопродуктів – нафти, гасу та дизельного пального і встановлено, що ультразвукове опромінення активованого вугілля, отриманого з рослинної сировини, у кавітаційному режимі збільшує його сорбційну здатність. Також у цьому розділі описано ряд



експериментів з визначення адсорбційних властивостей різних типів вуглецевих матеріалів за допомогою адсорбції метиленового синього, промодельовано отримані ізотерми адсорбції за допомогою моделі Ленгмюра та здійснено оцінку питомої площі поверхні з урахуванням гідрофільних властивостей цих матеріалів. Визначена питома площа поверхні різних видів вугілля досить добре узгоджується з результатами, отриманими за допомогою стандартної методики адсорбції азоту. У **п'ятому розділі** представлено результати поляризаційних досліджень синтезованих і модифікованих біовуглеців. Встановлено, що питома ємність з ростом часу ультразвукового опромінення у кавітаційному режимі досягає максимуму. Проаналізовано можливі механізми впливу на питому ємність, та показано, що визначальним є зміщення рівня Фермі в енергетичну область з більшою густиною делокалізованих електронних станів, яке забезпечує ріст електропровідності і деблокування ємності шару Гельмгольца ємністю області просторового заряду у вуглецевому матеріалі. В результаті питома ємність суперконденсаторів збільшується від 52 Ф/г до 151 Ф/г (для вугілля марки БАУ-А), і від 72 Ф/г до 88 Ф/г та від 120 Ф/г до 179 Ф/г відповідно для АВЖ і АВС. Також відзначено, що для синтезованих біовуглеців властива викликана ультразвуковим опроміненням асиметризація вольт-фарадних характеристик при додатній і від'ємній поляризації. При цьому істотне зростання питомої ємності у анодній області потенціалів до 163 Ф/г, 172 Ф/г і 214 Ф/г відповідно для БАУ-А, АВЖ та АВС забезпечує їх беззаперечну ефективність при застосуванні в якості від'ємного електрода несиметричного суперконденсатора.

**Наукова новизна отриманих результатів.** При виконанні дисертаційної роботи автором отримано ряд нових наукових результатів, серед яких слід виділити наступні:

1. Встановлено, що серед харчових біопрекурсорів для синтезу нанопористого вуглецю власне стовбури і листя кукурудзи та буряковий жом після активаційної карбонізації формують електронну структуру і фрактальну будову, придатну до ультразвукової модифікації, що забезпечує не тільки значне підвищення сорбційної ємності біовуглецю чи ефективності ємнісного накопичення на його межі з електролітом, але і їх функціональну гібридизацію.

2. З'ясовано, що ультразвукове опромінення активованого вуглецю зі стовбурів і листя кукурудзи та з бурякового жому 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 (214 Ф/г) накопичення заряду у від'ємній області потенціалів.
3. Виявлено, що максималізація зарядонакопичувальної ємності нанопористих вуглеців після модифікації може мати місце виключно за рахунок зміщення рівня Фермі (викликаного ультразвуковим опроміненням) в енергетичну область з підвищеною густиною станів делокалізованих електронів без помітних змін питомої площі поверхні.
4. Доведено, що оцінювання питомої площі поверхні вуглецевих сорбентів у широких межах (від 30-40 м<sup>2</sup>/г до 2000 м<sup>2</sup>/г) з урахуванням додаткового її параметра – гідрофільності, можна проводити на основі ізотерм адсорбції метиленового синього з його водних розчинів.

Вищевказані положення, без сумніву, становлять наукову новизну та достатні для того, щоб відзначити високий науковий рівень дисертації.

*Достовірність результатів та обґрунтованість висновків* забезпечується коректною постановкою експериментів, комплексним використанням різноманітних методик моделювання і таких сучасних методів експериментального дослідження як прецизійна порометрія, X-променева дифрактометрія, метод малокутового розсіювання X-променів, скануюча електронна мікроскопія, метод X-променевого мікроаналізу, титриметричний метод визначення складу поверхні, імпедансна спектроскопія, циклічна вольтамперометрія та хронопотенціометрія. Викладені у роботі наукові твердження обґрунтовані з точки зору положень фізики твердого тіла.

*Практичне значення результатів роботи* полягає у можливості застосування розроблених методик одержання і модифікування нанопористих біовуглеців при виготовленні суперконденсаторів та як високоефективних сорбентів. При цьому особлива практична цінність зумовлена функціональною гібридизацією обидвох спроможностей.

*Оцінка оформлення дисертації.* Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаної літератури на 159 позицій. Обсяг



основної частини дисертації 120 сторінок, в тому числі 33 рисунки та 18 таблиць. Дисертація добре оформлена, суттєвих зауважень немає.

**Відповідність дисертації вказаній спеціальності.** Поставлені у дисертації мета та задачі, основні наукові положення та висновки до неї, використані під час дослідження методики та моделі відповідають положенням паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

**Зауваження до дисертації.** Незважаючи на позитивне враження від дисертаційної роботи Садової М.М., у ній є ряд наступних недоліків:

1. На рис. 5.1 показано залежності питомої ємності біовуглеців від часу ультразвукового впливу у кавітаційному режимі. Ця залежність має максимум при обробці впродовж приблизно 10 хв. Однак дослідження проведено лише для однієї потужності випромінювання на одній частоті. З отриманих результатів незрозуміло, чи буде такий режим оптимальним і для інших частот та потужностей. Тому для узагальнення доречним було би провести додатково такі дослідження.
2. У табл. 4.4 наведено результати розрахунків питомої площі поверхні різних адсорбентів. Серед них зазначено активоване вугілля з  $\beta$ -циклодекстрину, хвоща польового, бурякового жому без активації. З тексту зрозуміло, що це все види біовуглеців, синтезованих у лабораторії. Однак у методиці одержання (параграф 2.1) нічого не сказано ні про методику карбонізації без активації, ні про дані види прекурсорів, як їх готували та якими були умови синтезу.
3. У роботі проведено дослідження несиметричних конденсаторів з активованого вугілля. Проте при описанні методики виготовлення електродів для дослідних суперконденсаторів нічого не сказано про особливості таких елементів, у чому полягала несиметричність та як проводилися вимірювання.
4. Вважаю, що деякі параграфи другого розділу (2.4.4, 2.7, 2.8) занадто переобтяжені описом широко відомих методик. Їх доцільно було б скоротити, а в той же час бажано було би більшу увагу приділити описові власних експериментів, наприклад, у параграфі 2.7 вказано довжину хвилі у 665 нм для дослідження оптичного поглинання розчинів метиленового

синього без конкретизації, які кювети при цьому використовувались, що було розчином порівняння тощо.

Оцінюючи роботу в цілому слід зауважити, що дисертація є закінченим науковим дослідженням, що має вирішення актуальної наукової задачі фізики твердого тіла. Вказані вище зауваження не знижують високої оцінки дисертації, оскільки головним чином стосуються побажань та питань, які бажано було би розглянути у подальшій роботі за цим напрямком.

Автореферат за змістом відповідає дисертації. Основні результати дисертації опубліковані у фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, доповідалися та обговорювалися на профільних наукових конференціях міжнародного рівня. Зауважу, що робота Садової М.М. є складовою частиною досліджень вуглецевих матеріалів, які проводяться на кафедрі прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного університету «Львівська політехніка».

Висновок. Враховуючи вищенаведене вважаю, що за актуальністю, науковою новизною, практичним значенням результатів, які виносяться на захист, дисертація «Модифікування енергетичного стану нанопористого біовуглецю для адсорбентів і електродів суперконденсаторів» 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., п. 11-15), а її автор, **Садова Марія Михайлівна**, заслуговує присвоєння наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

**Офіційний опонент –**

доктор фізико-математичних наук, професор,  
професор кафедри матеріалознавства  
і новітніх технологій

ДВНЗ «Прикарпатський національний  
Університет імені Василя Стефаника»

І.М. Будзуляк

