

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20 051.078
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Яремію Івану Петровичу
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Мандзюка Володимира Ігоровича
на дисертаційну роботу **Старчука Юрія Юрійовича**
«Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості
нанокомпозиту NiWO₄/C», подану на здобуття
ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

На сьогоднішній день стрімкий розвиток ринку портативної електроніки, відновлювальної енергетики та електромобілебудування вимагає створення пристроїв з підвищеними енергоємними параметрами. До таких пристроїв належать первинні і вторинні літієві джерела струму (акумулятори), в яких генерація електричного заряду відбувається за рахунок інтеркаляції / деінтеркаляції йонів літію в електродний матеріал, та електрохімічні конденсатори, які забезпечують накопичення електричної енергії як на межі розділу електрод / електроліт за рахунок ємності подвійного електричного шару (суперконденсатори чи іоністори), так і за рахунок перебігу окисно-відновних реакцій (псевдоємнісні та гібридні конденсатори).

На відміну від акумуляторів, які забезпечують високу густину енергії, але володіють низькою швидкодією, суперконденсатори характеризуються високою швидкодією та запасом ємності, проте мають обмежену густину енергії. Проміжною ланкою між ними є гібридні суперконденсатори, головною ідеєю створення яких є поєднання двох електродних матеріалів, які працюють за різними механізмами накопичення електричного заряду – ємності подвійного електричного шару та перебігу фарадеївських реакцій. Це дає можливість отримати електрохімічні системи, які володіють високою густиною енергії при одночасно високій швидкодії та ємності.

Основні пошуки за цією проблематикою пов'язані із створенням нових електродних матеріалів, що володіють оптимальними структурно-морфологічними та електрохімічними властивостями і володіють високою питомою електропровідністю. Одним із таких матеріалів є композит вольфрамату нікелю та нанопористого вуглецевого матеріалу (НВМ), який демонструє високу ємність та стабільність при роботі в гібридних суперконденсаторах. У зазначеному ракурсі на перший план постає питання вибору науково обґрунтованих методів отримання та подальшої модифікації (термохімічна, ультразвукова, лазерна) як вихідних матеріалів, так і їх композитів, які б забезпечували оптимальне функціонування електродів на їх основі, що і визначає актуальність даного дисертаційного дослідження.

Дисертаційна робота Старчука Ю.Ю. присвячена дослідженню впливу умов синтезу та модифікації на структурно-морфологічні, електрохімічні параметри вольфрамату нікелю, нанопористого вуглецевого матеріалу та їх композитів, а також використанню даних матеріалів як електродів для гібридних суперконденсаторів.

Встановлення зв'язку між умовами отримання та модифікації вольфрамату нікелю і нанопористого вуглецевого матеріалу з їх структурою, морфологією та електрохімічними властивостями визначає наукову цінність роботи.

Практичне значення роботи визначається запропонованими методиками синтезу та модифікації матеріалів, які дають можливість підвищити експлуатаційні параметри гібридних суперконденсаторів, сформованих на основі досліджуваних матеріалів.

Основний зміст дисертації висвітлено в 6 наукових статтях у фахових журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus та апробовано на 1 всеукраїнській конференції. Обсяг друкованих праць та їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали. Наведені публікації відображають основний зміст дисертації і отримані автором наукові результати.

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел.

У першому розділі дисертації описано різні типи пристроїв накопичення електричної енергії та подано їх ґрунтовну класифікацію. Висвітлено принципи роботи суперконденсаторів та механізми накопичення в них заряду. Обговорено методи розрахунку ємності суперконденсаторів. Підкреслено важливість вуглецевих матеріалів як активної складової електродів суперконденсаторів, розглянуто їх особливості для ефективного зберігання

електричного заряду, а також їх використання в складі композитного матеріалу NiWO_4/C .

У другому розділі дисертації розглядаються експериментальні методи, які використані для дослідження характеристик отриманих матеріалів: X-променева дифрактометрія (визначення фазового складу, параметрів елементарної комірки, розмірів областей когерентного розсіювання матеріалів), X-променева флуоресцентна спектроскопія (визначення елементного складу матеріалів), адсорбційна порометрія (вимірювання питомої поверхні, об'єму пор та їх розподілу за розмірами), Раманівська спектроскопія (визначення коливних і вібраційних мод молекул в матеріалах), імпедансна спектроскопія (дослідження електропровідних властивостей матеріалів та електрохімічних параметрів суперконденсаторів), потенціодинамічні та гальваностатичні методи (вивчення електрохімічних властивостей та електрохімічних процесів в матеріалах).

У третьому розділі дисертації описано способи отримання вольфрамату нікелю методами співосадження і гідротермального синтезу та НВМ з фенолформальдегідних смол та рослинної сировини шляхом карбонізації та активації гідроксидом калію. Із використанням методів X-променевої дифрактометрії та X-променевого флуоресцентного аналізу досліджено відповідно фазовий і елементний склад як вихідного вольфрамату нікелю, так і термічно відпаленого і лазерно опроміненого. На основі даних низькотемпературної порометрії встановлено вплив ультразвукової і лазерної модифікацій на параметри пористої структури NiWO_4 , отриманого методом співосадження. Встановлено, що ультразвукова модифікація сприяє збільшенню кількості пор та появи пор розмірами 3-4 нм та 24-27 нм, а загальний об'єм пор зростає на 46 %. Проаналізовано вплив ультразвукової та лазерної обробки на молекулярну структуру NiWO_4 з використанням методу комбінаційного розсіювання світла.

Особливості пористої структури вуглецевих матеріалів досліджувалися методом низькотемпературної порометрії. З'ясовано, що ПВМ із фенолформальдегідних смол та термохімічно активовані ПВМ на основі рослинної сировини володіють високою питомою поверхнею (1200 – 1400 m^2/g), що є важливою передумовою для їх використання як в симетричних, так і гібридних суперконденсаторах.

У четвертому розділі з використанням методів циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду / розряду та імпедансної спектроскопії представлені результати електрохімічних досліджень синтезованих матеріалів та проаналізовано їх можливе використання як основи електродних матеріалів для симетричних та гібридних суперконденсаторів.

На підставі отриманих результатів запропоновано механізми накопичення електричного заряду в електрохімічних системах на основі досліджуваних матеріалів, підбрано еквівалентні електричні схеми, які задовільно описують перебіг електрохімічних процесів в електродних матеріалах, проведено розділення накопиченої ємності на ємність подвійного електричного шару та фарадеївську ємність шляхом аналізу залежності питомої ємності від швидкості сканування.

На основі співставлення даних електрохімічних досліджень та структурно-морфологічних параметрів синтезованих матеріалів встановлено оптимальні режими отримання та подальшої модифікації, при яких симетричні та гібридні суперконденсатори володіють максимальним значенням питомої ємності та низьким внутрішнім опором.

Аналіз тексту дисертації та публікацій автора за темою дисертації свідчить про відсутність ознак порушення автором вимог академічної доброчесності. Дисертаційна робота і публікації автора містять посилання на джерела інформації у випадку використання ідей, тверджень та інших відомостей, автором надано достовірну інформацію щодо результатів наукової діяльності, застосованих методик досліджень і джерел інформації. Дисертаційна робота Старчука Ю.Ю. не містить ознак академічного плагіату.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. У роботі не обґрунтовано, чому при синтезі вольфрамату нікелю гідротермальним методом як поверхнево-активна речовина використовувався цетилтриметиламоній бромід, застосування якого як модифікуючого агента не дало можливості підвищити питому ємність електрохімічного конденсатора, порівняно із вихідним матеріалом.

2. На основі даних циклічної вольтамперометрії (рис. 4.17), для модифікованого лазерним опроміненням вольфрамату нікелю, спостерігається зміщення катодних та анодних піків в сторону менших напруг, проте не вказуються причини, які відповідають за таку поведінку.

3. Автор стверджує, що за даними потенціодинамічних досліджень (рис. 4.13) для вихідного NiWO_4 , отриманого методом співосадження, питома ємність є вищою, ніж для лазерно опромінених. У той же час лазерне опромінення вихідного матеріалу, попередньо підданого ультразвуковій обробці, призводить до зростання питомої ємності при збільшенні часу опромінення (рис. 4.18). На жаль, у роботі не вказується про причини такої відмінності.

4. У роботі зустрічаються деякі неточності щодо використаної термінології. Наприклад, інтенсивна мода (стор. 4) замість мода із високою інтенсивністю, окисно-відновний (стор. 5) та окислювально-відновний

(стор. 46); замість логарифмічного подання використовується термін “логарифмічне випрямлення” (стор. 60). На стор. 121-122 має місце дублювання абзацу.

Проте, наведені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Дані зауваження є дискусійними і не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів та не применшують наукову і практичну цінність роботи. У роботі отримано нові та достовірні дані, які мають важливе значення для розробки більш ефективних та стабільних матеріалів, що можуть бути використані у пристроях для накопичення та збереження електричної енергії.

Вважаю, що дисертаційна робота за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків, формою викладу є оригінальним авторським дослідженням, яке повністю задовольняє усім вимогам МОН України: «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами від 21.03.2022р. №341) та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), які пред'являються до дисертацій, а її автор Старчук Ю.Ю., заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри комп'ютерної
інженерії та електроніки

Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Володимир МАНДЗЮК

ПІДПИС Мандзюк В.
ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу кадрів
СМШ
«05» 12 2013

Орест СМШ

