

**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 матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника **Бойчук Володимири Михайлівни** на дисертацію **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

Актуальність теми

Зростаючі потреби використання електроенергії у всіх аспектах життя створюють потребу у створенні більш ефективних пристроїв для генерації та накопичення енергії. Один із перспективних напрямків розробки таких пристроїв – це використання суперконденсаторів, які мають високу ємність, швидку зарядку та довгий термін служби. Параметри суперконденсаторів залежать від структурних, морфологічних та електрохімічних характеристик матеріалів електродів. Функціональні матеріали відіграють важливу роль у підвищенні продуктивності й ефективності пристроїв для накопичення й зберігання енергії, таких як гібридні суперконденсатори. Використання NiWO₄, вуглецевих матеріалів та композитів на їх основі, є перспективним для застосування у гібридних суперконденсаторах, оскільки дані матеріали

поєднують переваги обох компонентів: високу ємність NiWO_4 та високу провідність вуглецевих матеріалів. Отримання таких матеріалів із наперед заданими властивостями є складною науково-технологічною задачею. Підбір та удосконалення умову синтезу наноматеріалів, їх модифікації та створення композитів на їх основі є ключовою проблемою сучасності.

Отримання матеріалів із певними властивостями вимагає значних наукових зусиль, що враховує різні аспекти проблеми, включаючи детальне дослідження механізмів накопичення електричного заряду в таких матеріалах. Детальне розуміння цих процесів дозволить розробити нові наноматеріали із наперед заданими властивостями для ефективного застосування у гібридних суперконденсаторах. Дана проблема є предметом досліджень у дисертації Старчука Ю.Ю. «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту NiWO_4/C ».

Наукова новизна отриманих результатів.

У роботі запропоновані методики синтезу та оптимальні умови модифікації NiWO_4 , зокрема, методику, що інтегрує отримання та багаторазову хімічну активацію нанопористого вуглецевого матеріалу, яка підвищує ємність вуглецевого матеріалу вдвічі та зменшує його питомий опір. У роботі встановлені оптимальні умови і режими лазерної, термічної та термохімічної модифікації отриманих матеріалів в розрізі їхніх електрохімічних властивостей. Сформовано нанокompозити NiWO_4/C та гібридні суперконденсатори на основі отриманих матеріалів, а також, визначено кількісне співвідношення між вкладом ПЕШ та фарадеївської ємностей у ємність гібридних суперконденсаторів.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновані методи синтезу та модифікації електродних матеріалів можуть бути використані у подальшій науково-дослідницькій роботі та як навчальний матеріал для студентів другого (магістерського) рівня.

За змістом дисертація Старчука Юрія Юрійовича «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту NiWO_4/C », представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає паспорту спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

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

У першому розділі дисертації "Електродні матеріали для пристроїв накопичення енергії" розглянуто важливість пошуку нових та удосконалення існуючих електродних матеріалів для пристроїв накопичення енергії. Спочатку наголошується на загальному значенні таких пристроїв і ролі, яку відіграють електроди в їхньому функціонуванні. Подано детальний аналіз різноманітних типів пристроїв накопичення енергії, таких як, акумулятори та електрохімічні конденсатори, які працюють за механізмом накопичення заряду подвійним електричним шаром і проведено класифікацію цих пристроїв на основі їхніх характеристик та функцій. Відповідно до принципу роботи суперконденсаторів та механізмів накопичення заряду, надано докладне пояснення про специфіку функціонування суперконденсаторів, включаючи процеси накопичення електричної енергії, а також розглянуто механізми, такі як ПЕШ та фарадеївські реакції в цих пристроях. Подальший аналіз зосереджено на використанні вуглецевих матеріалів у ролі електродних матеріалів для суперконденсаторів. Наприкінці розділу наголошено на перспективах використання оксидів перехідних металів, вуглецевих матеріалів та композитів на їх основі, як електродних матеріалів для суперконденсаторів. Весь розділ підкріплений науковими джерелами, що підтверджують і поглиблюють представлену інформацію.

У другому розділі дисертації описано методи дослідження отриманих матеріалів, серед них: X-променеви́й аналіз, X-променева флуоресцентна спектроскопія, диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз, адсорбційна порометрія, раманівська спектроскопія, імпедансна спектроскопія та циклічна вольтамперометрія.

У третьому розділі описано методики синтезу вольфрамату нікелю (NiWO_4) та отримання нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ) з використанням різних сировин. NiWO_4 отримано за допомогою методу співосадження та гідротермальним методом із наступним відпалом зразків. Отриманий методом співосадження NiWO_4 піддавався ультразвуковій та лазерній модифікації. Структура зразків була проаналізована за допомогою X-променевої та раманівської спектроскопії. Зміна маси NiWO_4 досліджувалась за допомогою термогравіметричного аналізу. Методом адсорбційної порометрії було досліджено морфологію зразків.

Подальше дослідження було спрямоване на отримання НВМ з рослинної сировини (РС) та фенолформальдегідних смол (ФС). НВМ отримували шляхом карбонізації та активації гідроксидом калію. НВМ із РС піддавали подальшій багаторазовій хімічній активації. Досліджувалась морфологія вуглецевих матеріалів, НВМ із РС мали найбільшу питому площу поверхні при 4-5-разовій хімічній активації і краще розвинену систему пор.

У четвертому розділі описано електрохімічні характеристики отриманих матеріалів. Електрохімічні дослідження проводились за допомогою потенціодинамічного, гальваностатичного та імпедансних методів дослідження. Вольфрамат нікелю, отриманий методом співосадження мав питому ємність у 5 разів вищу, а ніж NiWO_4 , отриманий гідротермальним методом. Було встановлено, що термічний відпал призводив до суттєвого зменшення питомої ємності матеріалів, що пов'язано з обмеженням доступної питомої площі для електрохімічних реакцій. Лазерна модифікація NiWO_4 призвела до підвищення питомої ємності на 48% порівняно з вихідним матеріалом. Сумісна дія ультразвуку та лазерного опромінення призвела до збільшення питомої ємності майже у 3,5 рази, а ніж для вихідного NiWO_4 . НВМ отриманий із РС мав найбільше значення питомої ємності після 4-х разової хімічної активації. На основі синтезованих та модифікованих матеріалів було сформовано композитні матеріали NiWO_4/C . Найбільша ємність композиту становила при відношенні компонентів 80:20. Було сформовано гібридні суперконденсатори на основі

отриманих матеріалів та здійснено розділення ємностей на ПЕШ та фарадеївську складові.

Відсутність порушення академічної доброчесності.

За результатами перевірки дисертаційної роботи та публікацій не виявлено ознак академічного плагіату, елементів фальсифікації. Автор використовує посилання на свої наукові публікації, публікації інших авторів та джерел.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. В методиці визначення розмірів кристалітів X-променевим методом, яка наведена в роботі, не передбачено застосування інструментальної ширини лінії та не вказано, яка саме тип аналітичної функції застосовувався при апроксимації експериментальних дифракційних рефлексів.

2. В роботі використовується поняття "лазерно-модифікований NiWO₄" та "NiWO₄, модифікований ультразвуком та лазерним опроміненням". В рамках якого механізму впливу лазерного випромінювання та ультразвуку на ультрадисперсний вольфрамат нікелю можна описати спостережувані експериментально результати, зокрема зміни пористої структури матеріалу, трансформацію раманівських спектрів, та зміни характеру CVA-кривих і відповідно, зміни (зростання) питомої ємності при використанні цих матеріалів як основи електродної композиції?

3. Чи спостерігається кореляційний зв'язок між значеннями величини питомої площі поверхні, а також питомою площею мікро- та макропор та значеннями питомої ємності (рівноважними чи максимальними) для вуглецевих матеріалів, отриманих з оболонки волоського горіха ?

4. Чим зумовлюється значна відмінність в електрохімічних властивостях вольфрамату нікелю, отриманого методами гідротермального синтезу та хімічного співосадження?

5. Які саме електрохімічні реакції можна поставити у відповідність редокс-пікам, спостережуваним на катодній та анодній вітках CVA- кривих для електродів на основі ультрадисперсного вольфрамату нікелю?

6. Чим обумовлений вибір водних електролітів при дослідженні гібридних суперконденсаторів? Чому не проводилися вимірювання в апротонному електроліті, який дозволив би збільшити робочу напругу і, відповідно, питому ємність та енергію гібридних суперконденсаторів?

Наведені вище зауваження стосуються дискусійних питань або таких, що потребують уточнень і не применшують позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

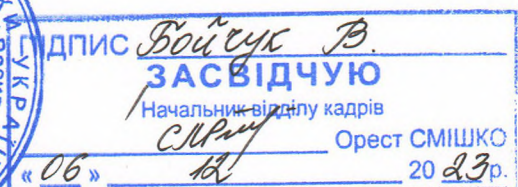
Висновки

Дисертаційна робота Старчука Ю.Ю. «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту $NiWO_4/C$ » є завершеною самостійною працею з 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
матеріалознавства і новітніх технологій

Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника



Володимира БОЙЧУК