

**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)**

ВІДГУК

офіційного опонента доктора технічних наук, старшого дослідника, головного наукового співробітника Інституту прикладної математики та фундаментальних наук Національного університету «Львівська політехніка»

Іващишина Федора Олеговича

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 роботи

Сучасний світ швидко розвивається та залежить від енергії для підтримки зростаючих потреб населення і економічного прогресу. Відтак, зростає потреба в нових технологічних рішеннях, спрямованих на покращення систем зберігання енергії. Для створення кращих систем зберігання енергії виникає потреба в пошуку нових матеріалів. Останнім часом, в контексті розвитку альтернативних джерел енергії, гібридні суперконденсатори є перспективними пристроями для зберігання та перетворення енергії. Вони можуть накопичувати енергію з відновлюваних джерел, таких як сонячна та вітрова енергія і вивільняти її за потреби, ставши надійним джерелом енергії. Це робить суперконденсатори невід'ємною частиною систем, спрямованих на збереження та перетворення енергії.

Для створення ефективних систем накопичення енергії вчені працюють над вдосконаленням матеріалів, які використовуються в електродах суперконденсаторів. Особлива увага приділяється оксидам перехідних металів та їх композитам з вуглецевими наноматеріалами. Використання таких комбінованих матеріалів з оптимізованими властивостями дозволяє підвищити ємнісні та енергетичні характеристики суперконденсаторів.

Важливим у дослідженнях є вивчення механізмів накопичення заряду та отримання оптимальних співвідношень між характеристиками матеріалів для

створення ефективних гібридних суперконденсаторів. Це дозволяє не тільки покращити ємнісні і енергетичні показники, але й зробити цю технологію більш ефективною та економічно вигідною.

Такі дослідження не лише важливі для наукового розвитку, але й мають практичне значення, оскільки сприяють створенню нових ефективних систем зберігання та перетворення енергії.

Мета роботи: виявлення зв'язку між умовами синтезу, модифікації матеріалів на їхні структурні, морфологічні та питомі енергетичні характеристики гібридних суперконденсаторів.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи складає 152 сторінки, 78 рисунків, 9 таблиць і 143 найменування списку використаних джерел.

У вступі до дисертації розкривається актуальність теми дослідження, формуються мета, основні завдання дослідження, визначається об'єкт і предмет дослідження, а також зазначається наукова новизна отриманих результатів.

У першому розділі дисертації розглядаються основні теоретичні аспекти електродних матеріалів для пристроїв накопичення енергії. Зокрема, розглядається класифікація пристроїв накопичення енергії, принцип роботи та механізми накопичення заряду на їх електродах, методи розрахунку ємності суперконденсаторів. Також аналізуються переваги та недоліки вуглецевих матеріалів в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, перспективи використання оксидів перехідних металів для покращення характеристик суперконденсаторів, а також композитні матеріали на їх основі.

У другому розділі дисертації описані методики експериментальних досліджень отриманих матеріалів та композитів на їх основі.

У третьому розділі дисертації описано процес отримання вольфрамату нікелю методами співсадження та гідротермальним методом з їх подальшою модифікацією ультразвуком, лазерним опроміненням, термічним відпалом. Також розглянуто отримання вуглецевих матеріалів, як складових композиту NiWO_4 та електродного матеріалу в гібридних суперконденсаторах, із фенолформальдегідних смол та із рослинної сировини з подальшою їх хімічною активацією. Модифікований ультразвуком NiWO_4 має кращу розвинену систему пор, що підтверджує порометрія.

Описано методику синтезу та отримані морфологічні властивості нанопористих вуглецевих матеріалів (НВМ), отриманих з фенолформальдегідних смол (ФС). Далі розглядається синтез та морфологію НВМ з рослинної сировини (РС) та хімічну активацію вуглецевих матеріалів. Проаналізовано морфологію модифікованих вуглецевих матеріалів після багаторазової термохімічної активації. З'ясовано, що найбільша площа

поверхні зразків досягається після 4-5 разів хімічної активації. При збільшенні числа активацій з'являється більше пор меншого діаметра.

У четвертому розділі описано електрохімічні дослідження НВМ. Показано, що НВМ із РС активований 4-5 разів призвів до значного збільшення питомої ємності порівняно з неактивованим вихідним вуглецевим матеріалом. Електрохімічні дослідження показали, що NiWO_4 отриманий методом співосадження має значно вищі значення питомої ємності, ніж NiWO_4 отриманий гідротермальним методом за участю ПАР. Тому подальша модифікація отриманих матеріалів була спрямована на NiWO_4 отриманого методом співосадження. Лазерна модифікація призвела до підвищення питомої ємності у 1.5 раз, а сумісна дія ультразвукової та лазерної обробки призвела до збільшення ємності в 3.4 рази. Максимальне значення питомої ємності для NiWO_4 становило 520 Ф/г при струмі розряду 1 мА. На основі отриманих матеріалів сформовано композити та гібридні суперконденсатори (ГК). Було здійснено розділення ємностей на ємність подвійного електричного шару (ПЕШ) та фарадеївської складової. ГК сформований на основі NiWO_4/C та НВМ (РС) мав співвідношення складових ємностей як 25:75 відповідно.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертації Старчука Ю. Ю. «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту NiWO_4/C » досліджено та встановлено зв'язок між умовами синтезу, структурою, морфологією та питомими електрохімічними характеристиками NiWO_4 , НВМ та їх композит NiWO_4/C . Зокрема, у роботі вперше запропоновано методику багаторазової хімічної активації гідроксидом калію вуглецевого матеріалу. Було встановлено зв'язок між структурними, морфологічними та ємнісними параметрами отриманих вуглецевих матеріалів. Вперше встановлені оптимальні умови отримання та модифікації вольфрамату нікелю, при яких ємнісні параметри є найвищими, зокрема вперше встановлено умови і режими роботи (τ , E , t) лазерного опромінення для NiWO_4 при яких матеріал демонструє підвищення питомої ємності. Вперше сформовано композити на основі NiWO_4 та вуглецевих матеріалів, а також сформовано гібридні суперконденсатори на їх основі та здійснено розділення ємності на ПЕШ та фарадеївську складові.

Практичне значення одержаних результатів.

Запропоновані методи синтезу та модифікації електродних матеріалів можуть бути використані у подальшій науково-дослідницькій роботі.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

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 спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Відсутність порушення академічної доброчесності.

За результатами перевірки дисертаційної роботи та публікацій не виявлено ознак академічного плагіату, елементів фабрикації та фальсифікації. Автором застосовано посилання на його наукові публікації, публікації інших авторів, нормативні документи та інші джерела. У дисертаційній роботі відсутні порушення академічної доброчесності.

Основні результати дисертації опубліковані у 6 наукових журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus, а також в матеріалах всеукраїнських конференцій.

Зауваження до змісту тексту дисертації

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте існує ряд зауважень та недоліків:

1. В роботі зустрічаються незначні неточності та друкарські помилки. Зустрічаються також невдалі формулювання на кшталт: «у даній системі сформовано оптимальне співвідношення між розміром пор та частинками, які є носіями заряду», «лазерне опромінення переводить досліджуваний NiWO_4 в більш стабільний енергетичний стан», «Для всіх систем в області високих частот є ділянка у вигляді півкола, яка виникає внаслідок обмеження транспортування йонів K^+ через вуглецевий матеріал – внаслідок чого виникає додатковий опір, який вказує на окисно-відновні реакції на границі фаз» та ін.
2. Одним із застосовуваних методів модифікації досліджуваних матеріалів є використання лазерного та ультразвукового опромінення, які як по окремо, так і в поєднанні приводять до покращення електрохімічних характеристик. Чому та якою метою були обрані саме такі методи?
3. В розділі 3.5 іде мова про синтез НВМ шляхом карбонізації ФС проте не наводяться жодні технологічні параметри, такі як температура, час, в якій атмосфері і т.д. Автор натомість посилається на літературне джерело. Чи цей вуглецевий матеріал синтезувався, чи був тільки використаний для дослідження як готовий стандарт?
4. Натомість в розділі 3.6 наводяться детальні параметри технологічного процесу отримання НВМ шляхом карбонізації рослинної сировини. Як чином були встановлені саме такі параметри температури та часу?
5. З яких міркувань був обраний діапазон температур 973-1173 К (високі температури) для багаторазової хімічної активації НВМ? Автор припускає, що дана активація призводить до прищеплення додаткових функціональних груп, які сприяють збільшенню провідності даного матеріалу. За таких високих температур також можливе збільшення графітової фази в НВМ, що теж спричинить зростання провідності матеріалу. Чи проводилися дослідження для підтвердження даного припущення?
6. Чи аналізувався відсотковий вихід матеріалу після застосування багаторазової хімічної активації НВМ за таких високих температур (973-1173 К)?

7. В дисертаційній роботі демонструються потенціодинамічні криві виміряні для різних зразків НВМ, ФС, ФС/ NiWO_4 та NiWO_4/C при різних швидкостях сканування, проте відсутня інформація чи представлені дані є лише першим циклом сканування, другим чи середнім значенням кількох сканувань? Не наведено також результатів циклічної повторюваності отриманих потенціодинамічних кривих. Чи проводилися такі дослідження? Дане зауваження також стосується і гальваностатичних заряд-розрядних кривих.
8. На рис. 4.14 невдало наведені дані дослідження – дві точки замало щоб показати залежність. Більш вдало було би використати гістограму.

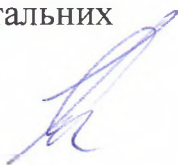
Наведені вище зауваження не применшують впливу на високу позитивну оцінку дисертаційного дослідження та не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

Дисертаційне дослідження Старчука Ю. Ю. «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокompозиту NiWO_4/C » за актуальністю теми, обсягом, науково-практичною цінністю отриманих результатів і висновків 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 21.03.2022 р. №341) та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), які висуваються до дисертацій, а її автор Старчук Ю.Ю. заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, старший дослідник,
головний науковий співробітник Інституту
прикладної математики та фундаментальних
наук Національного університету
«Львівська політехніка»



Федір ІВАЩИШИН

Підпис д.т.н., старшого дослідника Федора Іващишина засвідчую:

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська політехніка»
к.т.н., доцент



Роман БРИЛИНСЬКИЙ