

Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20.051.115
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника,
доктору фізико-математичних наук,
професору Гасюку Івану Михайловичу

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Яремія Івана Петровича

на дисертацію **Хемій Марії Михайлівни**

«Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням», подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми

Бінарні оксиди перехідних металів завдяки своїм унікальним фізико-хімічним характеристикам знаходять широке застосування в різноманітних областях науки і техніки. Встановлення закономірностей умов синтезу, розкриття взаємозв'язку між умовами модифікації молібдату нікелю та його морфологічними і структурними особливостями відкриває можливості для одержання нових функціональних матеріалів з високими енергетичними характеристиками. Зокрема, це дозволяє розробити нові пристрої для накопичення та перетворення електричної енергії, що можуть конкурувати з відповідними світовими аналогами. Тому дисертація Хемій М.М., присвячена вивченню впливу умов синтезу та модифікації на фізико-хімічні властивості

молібдату нікелю при застосуванні його як основи електродного матеріалу гібридних конденсаторів є актуальним та цікавим дослідженням.

Наукова новизна полягає в тому, що дисертанткою синтезовано молібдат нікелю гідротермальним та мікрохвильовим способами і досліджено ефективність тривалого ультразвукового диспергування (протягом 15, 60 і 90 хв) нанокристалічного гідрату молібдату нікелю для покращення електрохімічних властивостей матеріалу. Виявлено, що ультразвукова та лазерна модифікації впливають на його структурні, електрохімічні та електричні властивості. Ультразвукова модифікація протягом 60 хвилин призводить до збільшення об'єму мезопор (20-28 нм), а енергія становить 0,09 еВ і є найнижчою серед модифікованих матеріалів. Найвищу питому ємність досягає гідрат NiMoO_4 , підданий ультразвуковому впливу протягом 60 хвилин (725 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с і 892 Ф/г при струмі розряду 0,2 А/г), що значно перевищує характеристики вихідного матеріалу. Лазерна модифікація спричиняє появу структурних дефектів, в результаті чого частотне положення окремих спектральних смуг Раманівського спектра лазерно-опроміненого матеріалу не значно зміщується у високочастотну область та має місце зменшення їх інтегральної інтенсивності порівняно з вихідним NiMoO_4 . ГК на основі лазерно-опроміненого NiMoO_4 має високу питому ємність і кулонівську ефективність (до 95 %) для значної кількості циклів заряду / розряду, що робить його перспективним при застосуванні в сучасній енергетичній галузі.

Практична значимість.

Для використання в якості електродів у пристроях накопичення і зберігання електричної енергії, запропоновано нові матеріали, модифіковані лазерним опроміненням та ультразвуком. Створені макети гібридних конденсаторів на основі отриманих матеріалів демонструють питомі ємності, енергетичні параметри та функціональні характеристики, що відповідають сучасним світовим стандартам. Результати можуть використовуватися для використання в промисловості, подальших наукових досліджень та навчання студентів за відповідними спеціальностями.

Основний зміст

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів і висновків.

У першому розділі проаналізовано кристалічну структуру, фізико-хімічні та електрохімічні властивості NiMoO_4 , визначено чинники, які дозволяють підвищити питомі ємності цих матеріалів. Особливу увагу приділено характеристикам вуглецевих матеріалів та бінарних оксидів перехідних металів як електродів суперконденсаторів. Також описано основні методи отримання молібдату нікелю, проаналізовано їх переваги та недоліки.

У другому розділі описано методіку синтезу молібдату нікелю гідротермальним і мікрохвильовим способами, а також умови його модифікації лазерним опроміненням і ультразвуком. Для дослідження матеріалів застосовано ряд взаємодоповнюючих високопрецизійних методів, зокрема, X-променевою дифрактометрію, електронну мікроскопію, низькотемпературну порометрію, інфрачервону та Раман спектроскопію. Електрохімічні властивості аналізувалися методами циклічної вольтамперометрії, заряду/розряду та імпедансної спектроскопії.

У третьому розділі досліджено вплив ультразвуку та лазерного опромінення на кристалічну структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості NiMoO_4 , отриманого гідротермальним способом, а також вивчено фазовий склад і властивості матеріалу, синтезованого мікрохвильовим способом.

X-променевий структурний аналіз підтвердив триклинну структуру гідрату NiMoO_4 , із розміром областей когерентного розсіювання 17–18 нм залежно від модифікації. Електронна мікроскопія показала морфологічні зміни, а порометрія виявила зростання об'єму мезопор з 0,135 до 0,223 $\text{см}^3/\text{г}$ після ультразвукової обробки.

Аналіз Раман і ГЧ спектрів ідентифікував спектральні смуги, пов'язані з коливаннями MoO_4 . Ультразвуковий вплив підвищив електропровідність до $1,6 \cdot 10^{-4}$ $\text{См}/\text{м}$, тоді як лазерна обробка незначно знизила цей показник.

Мікрохвильовий синтез за 2,5 хв забезпечив отримання гідрату NiMoO_4 , а термічна обробка призвела до утворення суміші α - та β -фаз молібдату нікелю.

У четвертому розділі представлені результати електрохімічних досліджень NiMoO_4 та гібридних конденсаторів на його основі. Вивчено заряд/розрядний механізм електродів із гідрату NiMoO_4 , визначено питомі ємності матеріалів після ультразвукової та лазерної модифікації, а також коефіцієнти дифузії протонів за рівнянням Рендлса-Шевчика.

Досліджено NiMoO_4 , синтезований мікрохвильовим методом, та його термічно оброблену форму (400°C). Гідрат NiMoO_4 має вищу питому ємність (866 Ф/г проти 549 Ф/г для NiMoO_4 -400 при 0,2 А/г), але його ємність зменшується зі збільшенням струму розряду через вищий опір перенесення заряду.

Обчислено енергетичні параметри гібридних електрохімічних систем на основі електродів NiMoO_4 , гідротермально-отриманого та модифікованого ультразвуком і лазерним опроміненням, як катодів, та пористого вуглецевого матеріалу, як аноду.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях

Основні наукові положення дисертації, висновки та рекомендації Хемій М.М. достатньо повно представила у 13-ти працях, а саме: 8-х наукових статтях, опублікованих у фахових наукових виданнях, які індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, а також у 5-ти тезах доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських науково-практичних конференціях.

Дані про відсутність текстових запозичень та порушення академічної доброчесності

Під час детального розгляду дисертації порушень академічної доброчесності та елементів фальсифікації не виявлено. Авторка використовує посилання на свої наукові публікації, публікації інших авторів та джерел.

Зауваження до змісту та оформлення дисертації

Як і будь-яка дослідницька робота, дисертація не позбавлена певних неточностей і викликає ряд питань, зауважень та побажань. Зокрема:

1. У роботі отримано молібдат нікелю у формі гідрату двома способами: гідротермальним та мікрохвильовим синтезами, при чому, зразки отримані другим способом відпалювалися за температури 400 °С і отримувалася також бета- модифікація молібдату нікелю. Чи проводився температурний відпал гідрату нікелю, отриманого гідротермальним способом і, якщо проводився, то які параметри матеріалу були отримані. За якими критеріями було вибрано матеріали для подальших детальних досліджень?
2. Інформація, отримана за формулою Дебая-Шерера, у випадку стрижневої структури кристалітів (за даними СЕМ-зображень), дає розмір поперечних перерізів стрижнів. Використання до таких матеріалів побудови Вільямса–Холла є сумнівним, особливо аналіз від’ємного нахилу прямої у даній побудові (хоча в багатьох наукових публікаціях він проводиться, і в рецензованій роботі теж є посилання на статтю такого типу).
3. У роботі зазначено, що одним із факторів, які впливають на підвищення продуктивності пристроїв на основі розглянутих у дисертації матеріалів, є дефектна структура електродних матеріалів. Це потребує детальнішого пояснення, зокрема, яким чином і в якій мірі дефектна структура впливає на електрохімічні властивості молібдатів нікелю?
4. На рис. 4.13 б (ст. 115) криві залежності питомої ємності від кількості циклів мають суттєво різний хід. Із якими процесами чи явищами це пов’язано, і якого типу залежності даних параметрів характерні для інших близьких за складом чи властивостями систем?
5. У роботі зустрічаються калькування термінів з англійської мови або їх невдалі переклади, як розділювач між цілою і десятковою частинами чисел використовується як кома так і крапка, трапляються орфографічні помилки («електродних матеріалів» (стор. 30), «маса активованого матеріалу» (стор. 62), і т.п.).

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів, та не впливають на загальну позитивну оцінку роботи. Дисертація є завершеною, самостійною науковою роботою, виконаною на високому науковому рівні. У роботі повністю

вирішено поставлені завдання та отримано нові, достовірні й обґрунтовані результати, які мають важливе значення для створення ефективніших і довговічних матеріалів для використання їх у пристроях накопичення і збереження енергії.

Висновок про дисертацію

Вважаю, що дисертація Хемій М.М. «Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії КМУ» від 12.01.2022 № 44 (зі змінами) та Вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами), а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри прикладної фізики і матеріалознавства
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Іван ЯРЕМІЙ