

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

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, старшого дослідника, професора
Національного Університету «Львівська політехніка»

Іващишина Федора Олеговича

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 роботи

Зі стрімким зростанням інтересу до мобільних енергетичних пристроїв зберігання енергії стає більш важливим, ніж будь-коли в минулому. Серед безлічі електрохімічних методів зберігання енергії значний інтерес викликають гібридні конденсатори. Вони поєднують переваги конденсатора з подвійним електричним шаром та псевдоконденсатора, забезпечуючи при цьому вищу густину енергії та потужності, тривалий термін служби, що робить їх перспективними для застосування в портативній електроніці, електротранспорті, відновлюваній енергетиці.

Матеріали електродів відіграють ключову роль у підвищенні ефективності гібридних конденсаторів. Серед них значну увагу привертають бінарні оксиди перехідних металів. Завдяки високій провідності елемента Мо та

високій електрохімічній активності іона Ni, матеріал NiMoO₄ став ідеальним електродним матеріалом для суперконденсаторів. Проте багаторазові редокс-реакції спричиняють деградацію структури NiMoO₄, що негативно впливає на його циклічну стабільність. Коригування умов синтезу та модифікації матеріалу за допомогою лазерного опромінення та ультразвукового диспергування дозволяє покращити його фізико-хімічних властивості. Це сприяє підвищенню ефективності їхнього застосування в якості електродних матеріалів для гібридних конденсаторів.

Таким чином, дослідження умов синтезу, модифікації та електрохімічних характеристик молібдату нікелю є актуальним завданням.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше досліджено вплив тривалого ультразвукового диспергування та лазерного опромінення на електрохімічні характеристики нанокристалічного гідрату молібдату нікелю, отриманого гідротермальним методом. Встановлено взаємозв'язок між ємнісними характеристиками матеріалу та умовами модифікації лазерним опроміненням, що дозволило запропонувати NiMoO₄ як електрод для гібридних конденсаторів.

Практичне значення результатів полягає у розробці і впровадженню нових електродних матеріалів на основі молібдату нікелю, які можуть бути використані у подальшій науково-дослідній роботі.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел.

У дисертації розглянуто класифікацію пристроїв зберігання енергії, їх переваги та недоліки. Описано моделі подвійного електричного шару та розподіл суперконденсаторів за механізмом накопичення заряду та принципом їх роботи. Також висвітлено роль бінарних оксидів перехідних металів (зокрема NiMoO₄) та пористих вуглецевих матеріалів як електродних компонентів.

Розглянуто методи отримання NiMoO₄ та способи його модифікації. Дослідження структури та морфології зразків проводилось методом X-променевої дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії,

низькотемпературної порометрії. Коливальні спектри молекул досліджувались методами інфрачервоної та Раман спектроскопії. Електрохімічні властивості матеріалів для електродів суперконденсаторів визначали за допомогою циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду/розряду та електрохімічної імпедансної спектроскопії.

Серед основних оригінальних наукових результатів слід відмітити наступні.

В результаті гідротермального синтезу отримано гідратований NiMoO_4 з триклінною кристалічною структурою. З аналізу СЕМ зображень було виявлено, що структура вихідного та лазерно-модифікованого гідрату NiMoO_4 містить нанокластери, які складаються з нанострижнів. Після лазерного опромінення спостерігається зменшення розмірів нанострижнів та їх ущільнення.

Внаслідок ультразвукової модифікації отриманого NiMoO_4 відбувається перерозподіл пор за розмірами, а саме: збільшується об'єм мезопор діаметром 20 - 28 нм у зразках, модифікованих протягом 60 та 90 хвилин, що спричинено дією ударних хвиль.

Виявлено, що частотне положення деяких спектральних смуг лазерно-опроміненого матеріалу незначно зміщується у високочастотну область порівняно з вихідним NiMoO_4 і має місце зменшення інтегральної інтенсивності смуг порівняно з вихідним матеріалом через появу структурних дефектів після лазерного опромінення.

Енергія активації на змінному струмі вихідного гідрату NiMoO_4 становила 0,12eВ в температурному діапазоні 25-150 °С. Модифікованого ультразвуком – 0,13 eВ при 15 хв впливу, 0,09 при 60 хв та 0,11 eВ при 90 хв. У модифікованих матеріалах спостерігається поверхнева протонна провідність. Після 15 хв ультразвукової обробки енергія активації зростає до 0,13 eВ, що пов'язано з переходом до об'ємної провідності через водневі зв'язки. Подальша обробка призводить до змін морфології поверхні та знижує енергію активації.

Мікрохвильовим синтезом отримано нанокристалічний гідрат NiMoO_4 з середнім розміром областей когерентного розсіювання 20 нм. На X-променевій

дифрактограмі зразка відпаленого при 400 °С спостерігається максимум при 26.7°, яких характерний для β -NiMoO₄. На Раман спектрах наявний пік при 707 см⁻¹, що відповідає α -NiMoO₄. Отже, у результаті отримано NiMoO₄, який є сумішшю α і β фаз.

Найвищу питому ємність досягає гідрат NiMoO₄, модифікований ультразвуком протягом 60 хвилин, яка при швидкості сканування 1 мВ/с у потенціальному діапазоні -0,1-0,5 В становить 725 Ф/г (тоді як вихідного NiMoO₄ - 575 Ф/г) та 892 Ф/г при струмі розряду 0,2 А/г (692 Ф/г для вихідного матеріалу).

Щодо лазерної модифікації NiMoO₄, то оптимальним є опромінення протягом 5 хв з енергією в імпульсі 70 мДж/см². Але лазерно-модифікований NiMoO₄ має дещо нижчу питому ємність порівняно з вихідним матеріалом.

Показано, що ГК на основі лазерно-опроміненого NiMoO₄ має питому ємність 233 Ф/г при струмі розряду 3 мА, питому енергію Вт год/кг при потужності 152 Вт/кг, що набагато вище, ніж у симетричного конденсатора з ПВМ (9,8 Вт год/кг), що робить його перспективним при застосуванні в сучасній енергетичній галузі.

Отже, висновки роботи відповідають поставленій меті та змісту дисертації. Результати дослідження узгоджуються з матеріалами, опублікованими в фахових журналах. Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. У тексті дисертації присутні дрібні неточності та описки.
2. У роботі представлені результати потенціодинамічного сканування зразків при 1, 2, 5 та 10 мВ/с. З яких міркувань були вибрані саме такі значення та чи проводилися електрохімічні дослідження при вищих величинах зміни потенціалу? Дане зауваження також стосується і гальваностатичних заряд-розрядних кривих, оскільки в роботі представлені результати тільки при 0,2, 0,5 та 1 А/г.
3. На рис. 3.4 представлені результати СЕМ досліджень вихідного гідрату NiMoO₄, отриманого гідротермальним методом та лазерно-

опроміненого, в тексті вказується, що після лазерного опромінення спостерігається зменшення розмірів нанострижнів та їх ущільнення, проте автором не пояснена методика за якою це визначено та не представлено числові значення цих розмірів.

4. Одними з методів модифікації досліджуваних матеріалів є використання лазерного та ультразвукового опромінення, які призводять до покращення електрохімічних характеристик матеріалів. З якою метою були обрані саме такі методи?

5. На рис.3.3 представлені графіки Вільямса-Холла, проте виникає питання яким чином отримувалася усереднена пряма лінія та чи визначалася можлива похибка отриманих результатів, щоб можна було оцінити достовірність результатів?

6. В дисертаційній роботі представлено моделювання імпедансних спектрів відповідно до запропонованих еквівалентних електричних схем, проте важливо було би вказати яка максимальна похибка була досягнута.

Однак, зазначені зауваження та недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи і не мають відношення до висновків та наукових положень, що становлять наукову новизну отриманих результатів.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

Дисертаційна робота Хемій М. М. «Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням» є комплексною, завершеною, має як наукове, так і практичне значення. Робота повністю відповідає 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) 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 Хемій М. М., заслуговує

присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105
Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

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

Федір ІВАЦІШИН