

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 фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики
Івано-Франківського національного медичного університету

Лісовського Романа 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 роботи

Суперконденсатори, як перспективні пристрої для зберігання енергії, останніми роками викликають значний інтерес завдяки високій питомій потужності, швидкій зарядці, тривалому терміну служби і знаходять широке застосування в пристроях електроніки та електротехніки. Однак, незважаючи на їх значні переваги, дослідження і розробка сучасних матеріалів для суперконденсаторів, які б відповідали зростаючим потребам в питомій енергії, все ще залишається проблемою. Тому значні зусилля були спрямовані на розробку нових електродних матеріалів з високою електропровідністю та питомою ємністю.

Велику увагу як електроди для гібридних конденсаторів привертають молібдати металів. Зокрема, NiMoO_4 є потенційним кандидатом в якості

електродного матеріалу для гібридних конденсаторів завдяки його електронній конфігурації, стабільній кристалічній структурі та високій окислювально-відновній активності. Поєднання цих характеристик забезпечує досконалі фізико-хімічні властивості та високу електропровідність, що дозволяє матеріалу демонструвати високу ємність.

Тому розробка нових функціональних матеріалів, структурні, морфологічні та електричні властивості яких оптимізовані для використання в пристроях накопичення енергії, є одним із ключових завдань сучасного матеріалознавства, на вирішення якого спрямована дана робота.

Наукова новизна дисертаційної роботи визначається тим, що відповідно до її мети визначено взаємозв'язок між ємнісними характеристиками NiMoO_4 та умовами і режимами лазерного опромінення; досліджено ефективність тривалого ультразвукового диспергування гідрату молібдату нікелю та проведено порівняльний аналіз питомих енергетичних характеристик гібридних систем; з'ясовано, що гібридний конденсатор, в якому один з електродів виготовлений на основі модифікованого лазерним опроміненням молібдату нікелю, демонструє найвищі значення питомої ємності та енергії.

Практичне значення отриманих результатів полягає в можливості використання їх для розробки нових електродних матеріалів для гібридних конденсаторів та інших енергозберігаючих пристроїв.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

За змістом дисертація Хемій Марії Михайлівни «Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням» представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку використаних літературних джерел. Дисертація викладена на 149 сторінках, містить 72 рисунки, 7 таблиць і 148 бібліографічних посилань.

Матеріали дисертаційної роботи викладені у 8 статтях у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричною базою Scopus, та оприлюднені на 5 міжнародних та всеукраїнських конференціях.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і основні завдання дослідження, представлено наукову новизну й практичну цінність результатів.

Перший розділ роботи містить досить детальний аналіз питань, пов'язаних з темою дисертації: кристалічну структуру, фізико-хімічні та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, кроки підвищення їх питомої ємності. Також здійснено аналіз методів отримання NiMoO_4 , зокрема, описано умови проведення, основні переваги та недоліки гідротермального, хімічного осадження, мікрохвильового та темплатного методів.

У другому розділі описано методику отримання NiMoO_4 , умови лазерного опромінення та ультразвукового диспергування. Структуру та фазовий склад молібдату нікелю досліджено на X-променевому дифрактометрі ДРОН-3. Методом скануючої електронної мікроскопії досліджено поверхню зразків. Методи інфрачервоної та Раман спектроскопії застосовувались при дослідженні коливальних спектрів молекул NiMoO_4 даючи додаткову інформацію про внутрішню будову зразків. Низькотемпературна порометрія – для визначення питомої площі поверхні та розміру пор. Електрохімічні дослідження проводились гальваностатичним та потенціодинамічним методами. Метод імпедансної спектроскопії використовувався також для дослідження електропровідних властивостей молібдату нікелю.

Третій розділ присвячений дослідженню структури та фізико-хімічних властивостей молібдату нікелю. Аналіз X-променевих дифрактограм дозволив обчислити розміри областей когерентного розсіювання, встановити кристалічну структуру зразків та її параметри. Представлено зображення та детально проаналізовано поверхні вихідного гідрату та лазерно-опроміненого NiMoO_4 . З аналізу результатів низькотемпературної порометрії виявлено збільшення

об'єму мезопор при тривалому ультразвуковому впливі. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання молібдату нікелю дозволило встановити природу його смуг.

У цьому ж розділі проаналізовано вплив ультразвуку та лазерного випромінювання на електричні властивості NiMoO_4 . Визначено електропровідність лазерно-опроміненого матеріалу на постійному струмі, яка зросла до $1,6 \cdot 10^{-4}$ См/м після ультразвукового впливу протягом 15 хв. А також представлено переваги мікрохвильового синтезу NiMoO_4 .

Четвертий розділ містить результати електрохімічних досліджень молібдатів нікелю та гібридних конденсаторів, сформованих на їх основі. Обчислено питомі ємності вихідного NiMoO_4 та модифікованого ультразвуком протягом 15, 60 та 90 хв матеріалу. З'ясовано, що найвищу питому ємність має гідрат $\text{NiMoO}_4 \cdot 60$ – 725 Ф/г при швидкості скануванні 1 мВ/с та 892 Ф/г при струмі розряду 0,2 А/г. Тоді як лазерно-модифікований протягом 5 хв з енергією в імпульсі 70 мДж/см^2 NiMoO_4 має дещо нижчу питому ємність – 553 Ф/г при швидкості скануванні 1 мВ/с.

Також у цьому розділі досліджено параметри гібридних електрохімічних систем на основі пористих вуглецевих матеріалів та NiMoO_4 , отриманого гідротермальним методом та модифікованого ультразвуком і лазерним опроміненням, та з'ясовано, що найвищу питому ємність 233 Ф/г при струмі розряду 3 мА має лазерно-модифікований NiMoO_4 . Питома енергія суперконденсатора становила $73 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}$ при потужності 152 Вт/кг , що набагато вище, ніж у симетричного конденсатора з ПВМ ($9,8 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}$).

Таким чином, робота є комплексною – від отримання матеріалу, дослідження його фізико-хімічних властивостей, пошуку оптимальних умов його модифікації для практичного використання – до експериментальних зразків гібридних електрохімічних конденсаторів.

До найважливіших сторін я б відніс встановлення оптимальних умов синтезу молібдату нікелю та всесторонній аналіз його фізико-хімічних властивостей.

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте існує низка зауважень:

1. У вступі на сторінці 17 сказано «...для збільшення ємнісних характеристик молібдатів нікелю необхідно покращити кінетику транспорту іонів та електронів у структурі електродів і на межі розділу електрод/електроліт». Що автор має на увазі?
2. Автором синтезовано NiMoO_4 двома способами – гідротермальним та мікрохвильовим. Проте, в роботі не здійснено порівняння переваг та недоліків даних методів отримання саме NiMoO_4 , а також їх вплив на кінцеві електрохімічні параметри електродів на основі молібдатів нікелю.
3. Не повністю розкрито вплив змін структурно-морфологічних характеристики NiMoO_4 , модифікованого лазерним та ультразвуковим випроміненням, на його електрохімічні властивості.
4. На стор. 114 дисертації вказано, що «на ЦВА обох зразків наявні окисно-відновні піки, що виникають при квазіоборотному процесі перенесення електронів між $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ за участю OH^- груп». Проте на рис. 4.13 (а) на ЦВА спостерігаємо два катодні та два анодні піки, тому було б доречно зробити детальніше пояснення зарядного / розрядного процесу електродів.
5. У роботі допущені орфографічні помилки, наприклад «двохелектродні» замість «двоелектродні» (стор. 59, 63, 119, 121), «можна визначити об'єму пор» замість «можна визначити об'єм пор» (стор. 52) ті ін. Також результати експериментальних досліджень слід представляти в єдиних одиницях вимірювання фізичних величин (автор використовує позасистемні одиниці вимірювання температури, часу ($^{\circ}\text{C}$, хв, год, тощо). Так, на рис. 3.15 (а) (стор. 85) градуси Цельсія, (б) – Кельвіни. Те саме на рис. 3.23 (стор. 95).

Проте наведені недоліки та зауваження не стосуються основних результатів і висновків роботи та не впливають на її загальну позитивну оцінку.

Висновок. Дисертаційна робота Хемій М.М. «Структура та електрохімічні властивості бінарних оксидів перехідних металів, модифікованих ультразвуковим та електромагнітним випромінюванням» є завершеною науковою роботою, яка містить великий обсяг досліджень, проведених автором. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. 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., безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор,

професор кафедри медичної інформатики,

медичної і біологічної фізики

Івано-Франківського національного

медичного університету

Роман ЛІСОВСЬКИЙ