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 фізико-математичних наук, професора кафедри медичної інформатики, медичної і біологічної фізики Івано-Франківського національного медичного університету **Лісовського Романа Петровича** на дисертацію **Старчука Юрія Юрійовича**
«Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокомпозиту $NiWO_4/C$», подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми роботи

На сучасному етапі розвитку науки велике значення має створення ефективних джерел електричної енергії, які можуть забезпечити тривалу та стабільну роботу різноманітних пристроїв. Одним із найперспективніших типів таких джерел енергії є гібридні суперконденсатори, які поєднують в собі переваги двох механізмів накопичення заряду, таких як подвійного електричного шару (ПЕШ) та фарадеївських реакцій. Головним компонентом гібридних суперконденсаторів є електроди, які визначають їх основні характеристики, такі як ємність, робоча напруга. Тому важливим завданням сучасності є розробка нових матеріалів для електродів, які б володіли високою питомою ємністю та великою електропровідністю.

Один із можливих шляхів покращення властивостей електродних матеріалів – це використання нанокомпозитних структур на основі вуглецевих наноматеріалів. Водночас, для досягнення оптимальних параметрів гібридних суперконденсаторів необхідно не лише розробляти ефективний матеріал для електродів, але й підбирати відповідний електроліт. Враховуючи недоліки органічних електролітів, такі як висока ціна, обмежений діапазон робочих температур, низька стабільність, а також шкідливий вплив на довкілля, доцільним є використання водних електролітів. Однак, вони мають свої недоліки – обмеження максимальної напруги.

Таким чином, дослідження нанокомпозитних матеріалів на основі вуглецевих матеріалів та вольфрамату нікелю для електродів гібридних

суперконденсаторів є актуальною та перспективною задачею, яка може сприяти розвитку нового покоління джерел електроенергії з високими енергетичними характеристиками та екологічною безпекою.

Мета роботи: встановлення закономірностей впливу синтезу та модифікації матеріалів на їхні структурно-морфологічні, фізичні та питомі електрохімічні характеристики гібридних суперконденсаторів

Наукова новизна отриманих результатів.

Дисертація Старчука Ю.Ю. «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокомпозиту $NiWO_4/C$» має науково-практичне значення, оскільки:

- у роботі запропоновано методику багаторазової хімічної активації гідроксидом калію вуглецевого матеріалу з метою контрольованого впливу на його питому площу поверхні та пористу структуру. Встановлено взаємозв'язок між структурно-морфологічними та енергоємнісними характеристиками отриманих вуглецевих матеріалів;
- встановлені умови і режими роботи лазерного опромінення $NiWO_4$ (τ, E, t) при яких електрохімічні пристрої, сформовані на його основі, демонструють підвищення питомої ємності;
- встановлені оптимальні умови отримання та модифікації вольфрамату нікелю, при яких ємнісні параметри є максимальними;
- сформовано композити та гібридні суперконденсатори на основі отриманих матеріалів та здійснено розділ 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 Юрій Юрійовича «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокомпозиту $NiWO_4/C$» представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації.

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

У вступі до дисертації дисертант розкриває актуальність обраної теми дослідження, пов'язуючи її з сучасними науковими проблемами. Також формуються мета і основні завдання дослідження, визначається об'єкт і предмет дослідження, а також зазначається наукова новизна отриманих результатів.

У першому розділі дисертації здійснено аналіз електродних матеріалів для пристроїв накопичення енергії, зокрема суперконденсаторів. Розглянуто

основні типи та класифікацію пристроїв накопичення енергії, принцип роботи суперконденсаторів та механізми накопичення заряду електродних матеріалів. Описано методи розрахунку ємностей суперконденсаторів та фактори, що впливають на їх характеристики. Окремо розглянуто використання вуглецевих матеріалів та оксидів перехідних металів в якості електродного матеріалу для суперконденсаторів, їх переваги та недоліки, а також можливість використання вуглецевих матеріалів у складі композиту $NiWO_4$ та перспективи подальшого дослідження.

У другому розділі дисертації описано методи дослідження отриманих матеріалів, а саме: Х-променевий аналіз, Х-променева флуоресцентна спектроскопія, диференціальний термічний та термогравіметричний аналіз, адсорбційна порометрія, раманівська спектроскопія, імпедансна спектроскопія, потенціодинамічні та гальваностатичні методи дослідження. Також наведено характеристики використаних приладів та умови проведення експериментів.

У третьому розділі дисертації описано методики отримання вольфрамату нікелю, їх модифікацію за допомогою ультразвуку, лазерного опромінення та термічного відпалу. За допомогою Х-променевого аналізу було визначено, що отримані $NiWO_4$ гідротермальним методом та методом співосадження є аморфними, а термічний відпал призводив до кристалізації зразків. Метод адсорбційної показав, що ультразвукова модифікація призводить до появи пор розмірами 3-4 нм та 24-27 нм. У спектрах комбінаційного розсіяння для модифікованого ультразвуком та лазерним опроміненням $NiWO_4$ не з'являються нові смуги, але термічний відпал призводить до зміни структурного впорядкування в приповерхневій зоні наночастинок вольфрамату нікелю.

Було отримано нанопористий вуглецевий матеріал (НВМ) із рослинної сировини та фенолформальдегідних смол за допомогою їх карбонізації та подальшої активації гідроксидом калію. Також досліджено вплив багаторазової хімічної активації на структурні та адсорбційні властивості НВМ із отриманого із рослинної сировини. Показано, що отримані НВМ активовані 4-5 раз мають найбільшу питому площу поверхні та пори меншого діаметра порівняно з НВМ активованого 1-3 рази.

У четвертому розділі описано електрохімічні дослідження отриманих матеріалів. Найвище значення питомої ємності мав НВМ після 4-х раз хімічної активації. $NiWO_4$, отриманий методом співосадження та підданий дії лазерному опроміненню протягом 180 с, показав на 48% вищі значення питомих ємностей при струмі розряду 1 мА, в порівнянні з вихідним матеріалом. Модифікований ультразвуком $NiWO_4$ та підданий лазерному опроміненню протягом 420 с має найбільшу питому ємність 520 Ф/г при струмі розряду 1 мА. Це значення є вищим у 2.5 рази, аніж для модифікованого ультразвуком $NiWO_4$ і у 3.4 разів вищим, аніж для $NiWO_4$, отриманого методом співосадження. Композитний матеріал $NiWO_4$/C мав найбільше значення ємності при співвідношенні

компонент композиту 80:20. На основі отриманих матеріалів сформовано гібридні суперконденсатори та здійснено розділення на ємність ПЕШ та фарадеївську ємність. Відношення складових даних ємностей становить 25:75, відповідно.

У висновках подані основні наукові та практичні результати, які були отримані у процесі дослідження, що дозволяє вважати роботу Старчука Ю.Ю. самостійною і завершеною.

Проаналізований список джерел в дисертаційному дослідженні вказує на те, що в роботі проведено порівняння та аналіз сучасних наукових досліджень.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях.

Основні результати дисертації опубліковані в 7 наукових публікаціях, у тому числі в 6 статтях опублікованих у фахових наукових журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus та одній всеукраїнській конференції.

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

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

1. Дослідження електрохімічних властивостей отриманих композитів виконані методом циклічної вольтамперометрії. Даним методом визначено співвідношення між фарадеївською та нефарадеївською ємностями. Чому не застосовувався метод імпедансної спектроскопії для підтвердження даних механізмів накопичення заряду?
2. Лазерній та ультразвуковій модифікації піддавався тільки $NiWO_4$, отриманий методом співосадження. Але не факт, що $NiWO_4$, отриманий гідротермальним методом, після такої модифікації не проявив би високі питомі енергетичні характеристики. Чому не проводилась модифікація $NiWO_4$, отриманого гідротермальним методом?
3. З аналізу раманівських спектрів стверджується, що відпал призводить до зміни структурного впорядкування в приповерхневій зоні. Не зрозуміло, ця зміна покращує структуру чи розупорядковує її? А також, яка глибина цієї приповерхневої зони, оскільки мова йде про наночастинки?
4. В дисертації допущено ряд неточностей, зокрема, в підписі до рисунка 3.3 (а) відпалений $NiWO_4$ позначений кривою 3, якої немає на рисунку, хоча в тексті дисертації він позначений кривою 2. Не зрозуміло чи крива 2 на

рис. 3.3. (а) стосується відпаленого $NiWO_4$ при 873 К чи лазерно модифікованого $NiWO_4$?

Однак, вказані вище зауваження та недоліки не мають впливу на загальну позитивну оцінку робота, не стосуються висновків та наукових положень, що формують наукову новизну отриманих результатів, та ніяким чином не зменшують наукову і практичну цінності роботи.

Висновок. Аналізуючи дисертаційне дослідження Старчука Ю.Ю. «Синтез, структура, фізичні та електрохімічні властивості нанокомпозиту $NiWO_4$/C» можна стверджувати, що робота є комплексною, завершеною, має як наукове, так і практичне значення. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Робота 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 освіта 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., безумовно, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:
професор, професор кафедри медичної інформатики,
медичної і біологічної фізики Івано-Франківського
національного медичного університету,
доктор фізико-математичних наук _____ Роман ЛІСОВСЬКИЙ

Міністерство охорони здоров'я України * Івано-Франківський національний медичний університет * № 02010758 * Україна *

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ
ЗАСТУПНИК РЕКТОРА (НАЧАЛЬНИК ВІДДІЛУ КАДРІВ)
ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«11» 12 2023 р.
Підпис _____
Прізвище ЗАНІЧ