

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20 051.056
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Гасюку Івану
Михайловичу
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
завідувача відділу аспірантури і докторантури
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Ільницького Романа Васильовича
на дисертаційну роботу Годлевської Мирослави Андріївни
«Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі
нанокompatитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ », подану на здобуття
ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми. Збільшення частки генерації електричної енергії альтернативними джерелами та широке використання портативних пристроїв у всіх сферах життєдіяльності вимагають використання більш ефективних пристроїв для накопичення та зберігання енергії. Перспективним напрямом конструювання таких приладів є використання суперконденсаторів, характеристики яких залежать від структурних, морфологічних, електрофізичних та електрохімічних параметрів електродних матеріалів. Функціональні матеріали відіграють важливу роль для підвищення ефективності та продуктивності пристроїв для накопичення та зберігання енергії, таких як гібридні суперконденсатори. Удосконалення фізичних і технологічних умов отримання наноматеріалів і композитів, на їх основі, є важливою проблематикою матеріалознавства.

Отримання таких матеріалів із наперед заданими спеціальними властивостями є науковомою задачею і вимагає оригінальних технічних рішень та вимагає

мультидисциплінарного підходу, який передбачає детальне вивчення механізмів утворення наночастинок. Використання та узгодження фізико-математичних моделей з експериментальними даними є критично важливим для формування та удосконалення відповідних наноструктурних матеріалів під час їх синтезу. Виняткові властивості ультрадисперсних частинок зумовлені їх малим розміром і великим співвідношенням питомої площі поверхні до об'єму. Актуальною проблематикою є знаходження оптимального співвідношення між питомою площею поверхні і параметрами пористої структури, питомої електропровідності та енергії активації провідності на питому ємність електродів на основі наноматеріалів. Розуміння цього зв'язку має вирішальне значення для проектування та розробки нових наноматеріалів із наперед заданими властивостями для застосувань їх у гібридних суперконденсаторах. Дана проблематика є одною із ключових тем, яка висвітлюється в роботі Годлевської М. А. «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі наноконкомпозитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ ».

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконана у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, та є складовою частиною проєкту «Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі наноконкомпозитів оксиди заліза і нікелю / відновлений оксид графену та мікропористого вуглецю» (2020- 2023 рр.) (реєстраційний номер 2020.02/0043, Державний реєстраційний номер: 0121U110982)

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації та їх достовірність.

Дисертаційна робота Годлевської Мирослави Андріївни є ґрунтовним науковим дослідженням у якому основні наукові положення, висновки повністю відповідають меті та завданням дослідження, а також є обґрунтовані наведеними даними, що підтверджують результати дослідження. У дисертаційній роботі були використані сучасні методи дослідження: метод X-променевої дифрактометрії, месбауерівської спектроскопії, адсорбційної порометрії, імпедансної спектроскопії, раманівської спектроскопії та циклічної вольтамперометрії, які взаємозв'язані між собою. Отримані результати базуються на достатньому фактичному матеріалі, що гарантує належну достовірність та обґрунтованість основних наукових положень роботи та сформульованих у ній висновків.

Дослідження, що проводилися для отримання даних, забезпечувалися значним обсягом досліджень, великою кількістю випробувань та отриманими числовими даними. Крім того, у роботі використовувалися сучасні методи дослідження та методи статистичного аналізу отриманих даних.

Вказані експериментальні методи, наведене обладнання та програмне забезпечення для обробки даних використовується сьогодні різними науковими групами, що займаються дослідженням наноматеріалів, що свідчить про відтворення і надійність отриманих результатів.

Наукова новизна одержаних результатів.

У даній роботі проведено перший порівняльний аналіз структурних, морфологічних, електрофізичних та електрохімічних властивостей оксиду графену, який був отриманий згідно з протоколами Хамерса та Тоура, а також було вивчено відновлений оксид графену, отриманий хімічним та термічно-мікрохвильовим методами.

Також, проведено порівняльний аналіз результатів отримання композитів нікель-залізною шпінеллю та відновленим оксидом графену. Синтез композитів здійснювався двома методом: золь-гель автогоріння та гідротермальним методами, за участю колоїдного розчину оксиду графену як компоненти реакційного середовища. Досліджувалася ефективність отримання композитів гідротермальним методом у випадках відсутності та наявності катіонної поверхнево-активної речовини (цетилтриметил амоній бромід).

Уперше проведено систематичні дослідження процесу формування внесків подвійного електричного шару (ПЕШ) та фарадеївської ємностей для електродів гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену в лужному водному електроліті. Було вивчено зв'язок між питомою площею поверхні та електропровідністю цих матеріалів.

Вперше запропоновано емпіричний підхід при здійсненні кореляційного аналізу між морфологічними, електрофізичними та електрохімічними параметрами електродних матеріалів. Цей підхід базується на апроксимації залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу спадною експонентною функцією.

Повнота викладу одержаних результатів

За структурою, обсягом та оформленням дисертація відповідає вимогам, встановленим МОН України. Повний обсяг дисертації складає 229 сторінок,

список використаних джерел налічує 193 найменувань. Робота містить 8 таблиць і 126 рисунків. Результати, які наведені у дисертаційній роботі, є новими і оригінальними та не містять запозичень з наукових робіт інших авторів.

Анотація є коротким описом дисертаційної роботи, що дає читачам загальне уявлення про зміст і результати дослідження. У ній міститься інформація про мету, методологію, результати та висновки дослідження.

Всі частини дисертаційної роботи Годлевської М.А. логічно пов'язані між собою і відповідають темі дослідження. План дисертації є послідовним, а виклад матеріалу організований системно. Висновки, які були зроблені, мають належне наукове та практичне обґрунтування.

Повнота викладення наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації опубліковані автором у 16 наукових публікаціях, серед яких: 7 наукові статті у виданнях, що входять до переліку наукових фахових видань України і які індексуються базами Scopus, Web of Science, 9 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських конференцій, на більшості із яких дисертант доповідав особисто. Обсяг друкованих праць і їх кількість відповідають вимогам МОН України щодо публікацій основного змісту дисертації на здобуття ступеня доктора філософії зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали. Наведені публікації відображають основний зміст дисертації і отримані автором наукові результати.

У вступі сформульовано актуальність теми дослідження, наукове завдання, зв'язок дослідження з науковими планами та темами, мету, завдання, об'єкт, предмет та методи дослідження, визначено наукову новизну та практичну значущість роботи, особистий внесок здобувача, представлено результати дослідження.

Розділ 1. "Конструкція і принцип роботи суперконденсаторів". У цьому розділі проводиться порівняльний аналіз типів та особливостей роботи суперконденсаторів, зокрема зосереджено увагу на двох основних механізмах накопичення заряду - електростатичному та псевдоємнісному. З літературних джерел також визначається вплив різних факторів на ефективність роботи суперконденсаторів, таких як компоненти, розмір та форма електродів, електроліт, температура та інші параметри. У цілому, порівняльний аналіз різних типів та механізмів роботи суперконденсаторів дозволяє встановити оптимальні умови для їх використання.

Було проаналізовано можливість використання вуглецевих наноматеріалів (пористий вуглець, вуглецеві нанотрубки, відновлений оксид графену), оксидів перехідних металів, а також їхніх композитів у технології формування електродних матеріалів суперконденсаторів.

Розділ 2. "Матеріали та методи дослідження". У даному розділі дисертаційного дослідження описані методики експериментального дослідження отриманих композитних матеріалів.

Розділ 3. "Оксид графену та відновлений оксид графену". Описано методики отримання колоїдних розчинів оксиду графену за протоколами Хамерса (GO-H) та Тоура (GO-T), а також їх відновлення хімічним (GO-H (Chem), GO-T (Chem)) та термічно-мікрохвильовим методами (GO-H (MW), GO-T (MW)). Результати досліджень відновленого оксиду графену показали, що застосування різних методів відновлення не суттєво впливає на структуру отриманих матеріалів. Виявлено, що для зразків, відновлених мікрохвильовим способом, питома площа поверхні є більшою, ніж для зразків, відновлених хімічним методом. За допомогою формалізму моделі щілиноподібних пор було розраховано розміри пор на основі ізотерм адсорбції-десорбції для зразків rGO. Було встановлено, що для всіх зразків відновленого оксиду графену переважаючим типом провідності є протонний, в якому протон переноситься від однієї молекули води до іншої. Цей процес є досить швидким і динамічним, що дозволяє протонам переходити відносно далеко від своєї вихідної молекули води. Електроди на основі rGO проявляють як електростатичний, так і фарадеєвський механізми накопичення заряду.

При аналізі залежностей рівноважних значень питомої ємності від величини питомої площі поверхні зразків відновленого оксиду графену було виявлено наявність сильного позитивного кореляційного зв'язку. Це означає, що зі збільшенням величини питомої площі поверхні зразків відновленого оксиду графену збільшується і рівноважна питома ємність. Даний результат свідчить про високу електрохімічну активність зразків відновленого оксиду графену та може бути використаний для покращення їх електрохімічних властивостей в різноманітних електрохімічних пристроях.

Розділ 4. "Оксиди заліза та нікелю та їх композити з відновленим оксидом графену як основа електродів гібридних суперконденсаторів". Ферит нікелю / відновлений оксид графену ($\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$) було синтезовано золь-гель автогорінням і гідротермальним методом, а також в присутності катіонної поверхнево-активної

речовини (броміду цетил-триметиламонію). Для всіх серій зразків за допомогою формули Дебая-Шерера розраховано розміри областей когерентного розсіювання. За допомогою імпедансної спектроскопії встановлено тип провідності та розраховано значення енергії активації.

Здійснено систематичні дослідження вкладів електростатичної та фарадеївської складових ємностей для електродів гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену в лужному водному електроліті та описано їх зв'язок з питомою площею поверхні та електропровідністю цих матеріалів.

Відповідність тексту дисертації вимогам академічної доброчесності.

Аналіз тексту дисертації, а також публікацій автора за темою дисертації свідчить про відсутність ознак порушення автором вимог академічної доброчесності. В дисертаційній роботі і публікаціях автора наявні посилання на джерела інформації у разі використання ідей, тверджень та інших відомостей, дотримано вимоги норм законодавства про авторське право, а також надано достовірну інформацію про результати наукової діяльності, використані методики досліджень і джерел інформації. В дисертаційній роботі Годлевської М. А. не виявлено ознак академічного плагіату.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

В цілому позитивно оцінюючи рецензовану працю та підтримуючи більшість висновків до дисертації та положень, які мають ознаки наукової новизни та виносяться на захист, звертаємо увагу на окремі положення, які, на наш погляд, потребують або додаткової аргументації, або спеціальних пояснень під час публічного захисту дисертації.

- За трьохелектродною схемою необхідно, щоб площа допоміжного електрода (протиелектрода) була істотно більшою за площу робочого електрода. Тому варто в описі вимірювань вказати співвідношення площ робочого і допоміжного електрода.

- При відновленні оксиду графену хімічним методом за допомогою гідразин гідрату в дисертації не вказано, чи на поверхні відновленого оксиду графену киснево-вмісні групи заміщаються гетероатомами азоту, що призводить до збільшення електропровідності або до зміни електронної структури даного матеріалу.

- Для здійснення порівняльного аналізу питомих ємностей електрохімічних систем, в яких електроди були сформовані з композитних матеріалів та досліджувались у водному електроліті, рекомендується також провести вимірювання в апротонному електроліті. Це обґрунтовано тим, що в апротонному середовищі напруга, яка може бути досягнута, є вищою, ніж у водних електролітах, що дає можливість отримати вищі значення питомої енергії.

- Перелік умовних позначень, наведений в дисертації, не містить скорочення ТВ (стор 43), NLDFТ та NL-DFT по різному написано у тексті дисертації.

- Підписи на рисунках дисертантам здійснено українською мовою та англійською мовою, на мою думку необхідно було дотримуватись одного стилю при оформленні роботи.

- У тексті дисертації на сторінці 38 автором написано (рис.1.7), а опис у тексті проводиться (рис.1.8).

- Дисертантці при оформленні дисертаційної роботи необхідно було збільшити масштаб представлення рисунків (1.11; 1.15; 3.6; 3.8; 3.13; 3.23; 3.26-3.29; 4.14; 4.25-4.28; 4.49-4.4.56) для легшого сприймання поданого матеріалу.

- На рис.1.17-1.19; рис. 2.10 у електронному варіанті дисертації криві є різного кольору, а у друкованому варіанті дані рисунки є чорно-білими і не зрозуміло яка крива чому відповідає, на мою думку необхідно було представити кольорові рисунки.

Наведені зауваження стосуються дискусійних або таких, що потребують уточнення, питань та не применшують у цілому високої позитивної оцінки дисертаційного дослідження та науковий рівень отриманих результатів у цій роботі, яка по своєму науковому рівню, актуальності виконаних досліджень, практичному значенню, об'єму і оформленню є завершеною працею, а отримані в ній результати є новими та науково обґрунтованими.

Загальний висновок.

Дисертаційна робота Годлевської Мирослави Андріївни «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів NiFe₂O₄/rGO» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків, формою викладу є оригінальним авторським

дослідженням, що відповідає вимогам наказу МОН України № 40 від 12 січня 2017 р. (зі змінами) «Про затвердження вимог до оформлення дисертації», Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії (Постанова Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44 (зі змінами від 21 березня 2022 р. № 341)). Подана дисертаційна робота є завершеною працею, в якій отримано нові обґрунтовані результати, що мають наукову новизну, теоретичне та практичне значення, а її автор Годлевська Мирослава Андріївна заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач відділу аспірантури і
докторантури, професор кафедри
матеріалознавства і новітніх технологій (за сумісництвом)

Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

_____ Роман ІЛЬНИЦЬКИЙ