

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)

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 **Годлевської Мирослави Андріївни** «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompatитів **NiFe₂O₄ / rGO**», подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми роботи

На сьогоднішній день зростає попит на використання приладів з автономними джерелами накопичення електричної енергії, а, отже, збільшуються вимоги до їх надійності та ефективності. Довговічність роботи згаданих пристроїв, в переважній більшості, забезпечується акумуляторами чи електрохімічними конденсаторами. Робота останніх великою мірою залежить від матеріалу електродів, тому робота над пошуком ефективних, безпечних та надійних електродних матеріалів є надзвичайно актуальною тематикою.

Для забезпечення довговічності (велика кількість циклів заряд-розряд), великої густини потоку енергії та низької собівартості (економічна доцільність) електрохімічних конденсаторів матеріали електродів повинні характеризуватися рядом кількісно-якісних основних параметрів, а саме: електрохімічною стабільністю, високим значенням питомої площі поверхні, та низькою собівартістю отримання. Пошук нових матеріалів або модифікація існуючих, а також встановлення оптимального зв'язку між параметрами електрохімічної системи електрод/електроліт, дозволить підвищити ємнісні характеристики накопичувачів електричної енергії.

Одним з шляхів збільшення ємності вказаних електрохімічних систем є застосування нанорозмірних матеріалів з різною природою накопичення електричного заряду – гібридні конденсатори. З огляду на високу вартість, обмежений діапазон робочих температур, низьку електрохімічну стабільність, а також негативний вплив органічних електролітів на навколишнє середовище перспективним є використання водних електролітів.

Вивчення структурно-морфологічних, електрофізичних та магнітних властивостей складних оксидів металів і композитів на їх основі з відновленим оксидом графену є перспективним напрямком дослідження, оскільки вищепераховані властивості впливають на їх енергоємнісні параметри, а тому дають змогу використовувати згадані матеріали як основу для електродів гібридних суперконденсаторів.

Мета роботи: встановлення закономірностей впливу питомої площі поверхні і параметрів пористої структури, питомої електропровідності і енергії активації провідності на питому ємність електродів на основі композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену.

Наукова новизна отриманих результатів.

Дисертація Годлевської М.А. «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ » має науково-практичне значення, оскільки:

- в роботі здійснено комплексне дослідження кореляційних взаємозв'язків між умовами синтезу, структурою, морфологією і електропровідністю нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену та електрохімічними параметрами електродів на основі цих матеріалів у водному електроліті;
- проведено порівняльний аналіз структурно-морфологічних, електрофізичних та електрохімічних властивостей оксиду графену та відновленого оксиду графену синтезованого різними методами;
- визначено вклади електростатичної та фарадеївської складових ємності для електродів гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену в лужному водному електроліті;
- встановлено залежність питомої ємності електродних матеріалів від швидкості зміни потенціалу електрохімічної системи.

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновані методи синтезу електродних матеріалів для гібридних електрохімічних систем можуть бути використані у науково-дослідницькій роботі. Отриманий матеріал та результати дослідження можуть слугувати для подальшого вивчення та створення нових електродних матеріалів для накопичення і генерації електричної енергії.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради. За змістом дисертація Годлевської Мирослави Андріївни «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ », 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 229 сторінок, 127 рисунків, 8 таблиць, списку використаних джерел із 193 найменувань.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, вказано зв'язок дисертаційного дослідження з науковими програмами, мету і основні завдання, об'єкт, предмет дослідження, описано методи, які були використані у дослідженнях, визначено наукову новизну роботи і практичне значення отриманих результатів, зазначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ стосується огляду літератури (ст. 29-52), що складає ~ 10 % від всього обсягу дисертаційної роботи. Проаналізовані джерела містять інформацію про суперконденсатори, їх види та механізм накопичення заряду. Також описані матеріали, які використовують як електроди в гібридних конденсаторах. Наведено структурні,

магніті, електропровідні та електрохімічні властивості шпінелей, відновленого оксиду графену та їх композитів. Розділ містить 19 рисунків. Вивчення літературних джерел дає можливість визначити актуальність обраного напрямку наукової роботи.

Другий розділ містить опис матеріалів та методів дослідження (ст. 53-62). В розділі подано стислий опис методів дослідження, а саме: X-променевого аналізу, месбауерівської спектроскопії, методу адсорбційної порометрії, імпедансної спектроскопії, циклічної вольтамперометрії, раманівської спектроскопії.

У третьому розділі здійснено опис синтезу та дослідження властивостей відновленого оксиду графену (rGO) (ст. 63-109). Дисертанткою встановлено вплив методів отримання оксиду графену на електрофізичні і структурно-морфологічні параметри отриманих матеріалів, які формуються пакетами товщиною від 1,3 до 1,4 нм та містять 4-5 графенових площин з розмірами частинок, які лежать в межах від 6,2 до 7,5 нм. В роботі встановлено, що електрична провідність всіх зразків оксидів графену відбувається за механізмом Гротгуса. При електрохімічних дослідженнях для всіх зразків відновленого оксиду графену виявлено спад ємності за експоненціальним законом, при цьому фарадеївська складова ємності є переважаючою і складає від 66 % до 72,4 %.

Четвертий розділ (ст. 110-204) присвячений розгляду результатів експериментального встановлення впливу умов отримання нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену на їх структурно-морфологічні (величина питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами) та електрофізичні (питома електропровідність, енергія активації провідності) параметри та встановленню кореляційних взаємозв'язків між цими параметрами та електрохімічними властивостями (питома ємність, співвідношення між вкладами електростатичного та фарадеївського механізмів накопичення заряду в загальну ємність) електродів гідридних суперконденсаторів, сформованих на основі цих матеріалів. Концепція розділу полягала в комплексному дослідженні властивостей нанокompозитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену, отриманих методами гідротермального синтезу та золь-гель автогоріння з використанням методів рентгеноструктурного аналізу, адсорбційної порометрії, месбауерівської спектроскопії, імпедансної спектроскопії. Таким чином, було досліджено три системи (серії) композитних матеріалів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ – система N (гідротермальний метод отримання), система L (гідротермальний метод отримання за умови наявності ПАР) та система T (золь-гель метод отримання). Особливістю всіх матеріалів, яку слід розглядати як принципову новизну роботи, є отримання композитів оксидні наночастинки - вуглецевий наноматеріал безпосередньо в процесі сумісного синтезу, тобто колоїдний розчин оксиду графену в усіх випадках виступає в якості компонента реакційної суміші, нуклеація фази нікелевого фериту та відновлення оксиду графену відбуваються паралельно - для випадку системи N - при гідротермальній обробці в умовах лужного середовища, для випадку системи L –при гідротермальній обробці в присутності гідразину гідрату та для системи T – шляхом термічного видалення кисневмісних поверхневих груп. Таким чином, було поставлено, та реалізовано достатньо широку наукову задачу, успішно реалізованою метою якої є встановлення загальних закономірностей впливу присутності частинок оксиду графену як центрів

гетерогенного зародження та росту наночастинок нікелевої шліселі в достатньо широкому діапазоні зміни додаткових факторів (зокрема присутності катіонного ПАР цетилтриметил-амонію броміду, а також варіації факторів відновлення GO). Усі синтезовані матеріалів $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ біли протестовані як основи електродів суперконденсаторів і в 4 розділі дисертаційної роботи методом циклічної вольтамперометрії здійснено аналіз їх емнісних характеристик. Основною перевагою цієї частини роботи, на моє глибоке переконання, є успішне знаходження кореляційних зв'язків між величиною питомої площі поверхні композитів, їх електричними властивостями (зокрема енергією активації провідності) та їх питомою емністю в лужному водному електроліті. Особливо хочу наголосити, що авторкою здійснено розділення вкладів електростатичної та фарадеївської компонент емності, що можна розглядати як значний внесок в розуміння фізики процесів, що лежать в основі функціонування гібридних накопичувачів енергії.

Висновки (ст. 205-209). Завершальною частиною роботи є висновки, в яких у стислій формі подані основні наукові та практичні результати, отримані у процесі дослідження, що дозволяє вважати роботу Годлевської М.А. 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.

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

Основні результати дисертації опубліковані в 16 наукових працях, серед яких 7 публікацій у журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus, та матеріалах 9 міжнародних та всеукраїнських конференціях.

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

1. У дисертаційному дослідженні не всі експериментальні умови були повністю обґрунтовані щодо їх вибору, а саме під час дослідження електрофізичних властивостей було застосовано метод імпедансної спектроскопії тільки в діапазоні температур від 25°C до 200°C .

2. У дисертації не відображено причинно-наслідкових зв'язків між умовами синтезу та формами кривих сорбції, а тільки констатовано що всі відносяться до IV типу за класифікацією IUPAC.

3. У дисертації було зазначено чинники, які впливають на підвищення ефективності електрохімічних систем, зокрема, їх енергоефективності. Однак, порівняльний аналіз конкретних переваг зроблених в дисертації є недостатнім, щоб стверджувати, що вони є кращими ніж сучасні електродні матеріали розробленими іншими авторами.

4. Бажано було б деталізувати процес отримання композитного матеріалу $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ (схема, ілюстрації та ін.)

5. Текст дисертації містить ряд неточностей та описок, а розділ 4 є дещо перевантажений.

Однак, вказані вище зауваження та недоліки не мають впливу на загальну позитивну оцінку роботи, 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 Годлевської М. А. «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів $\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ » 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 21.03.2022р. №341) 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 Годлевська М. А., безумовно, заслуговує присудження їй наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

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

_____ Роман ЛІСОВСЬКИЙ