

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 технічних наук, доцента кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження Київського національного університету технологій та дизайну

Хоменка Володимира Григоровича

на дисертаційну роботу Годлевської Мирослави Андріївни

«Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокмполітів

$\text{NiFe}_2\text{O}_4 / \text{rGO}$ », подану на здобуття

ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки

за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

1. Актуальність теми.

Світове споживання енергії швидко зростає через збільшення населення, економічний розвиток і технологічний прогрес. Проте енергетичні ресурси, які ми маємо, обмежені. Як наслідок, існує потреба в нових технологічних рішеннях в галузі вдосконалення пристроїв накопичення електроенергії, які б базувалися на нових матеріалах та підвищили б ефективність використання енергетичних ресурсів. Для вирішення таких проблем останніми роками гібридні суперконденсатори, безсумнівно, стали перспективною системою перетворення та зберігання енергії. Вони можуть накопичувати і зберігати енергію з відновлюваних джерел, таких як сонячна або вітрова енергії, а також вивільняти її за потреби, забезпечуючи тим самим надійне джерело енергії. Отже суперконденсатори є важливою складовою системи перетворення та зберігання енергії в першу чергу в сфері альтернативної енергетики. Вдосконалення існуючих систем відбувається в напрямку пошуку нових електродних матеріалів, які б змогли підвищити ефективність і продуктивність цього процесу. Перспективними електродними матеріалами є оксиди перехідних матеріалів, зокрема зі структурою шпінелі та композити на їх основі з вуглецевими наноматеріалами, у тому числі відновленого оксиду графену. Використання таких комбінованих матеріалів з оптимізованими морфологічними та електропровідними властивостями дозволить підвищити питомі ємнісні та енергетичні характеристики накопичувачів енергії. Встановлення оптимальних співвідношень між характеристиками електродних матеріалів та вивчення механізму накопичення заряду на подвійному електричному шарі з урахуванням фарадеївських процесів дозволить створити гібридні суперконденсатори, які будуть ефективними та рентабельними системами зберігання енергії.

Дисертаційна робота, яка виконана у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства та новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, є складовою частиною проєкту «Асиметричні суперконденсатори з водним електролітом на основі нанокompозитів оксиди заліза і нікелю / відновлений оксид графену та мікропористого вуглецю» .

Дисертаційна робота Годлевської Мирослави Андріївни, метою якої є визначення закономірності впливу питомої площі поверхні і параметрів пористої структури, питомої електропровідності та енергії активації провідності на питому ємність електродів на основі композитних наноматеріалів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену, є надзвичайно актуальною.

2. Зміст роботи, ступень обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Дисертантка здійснила цілісну та трудомістку експериментальну роботу, з використанням сучасних методів синтезу та комплексних експериментальних методів дослідження, що дозволило отримати науковоємкі результати.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, переліку використаних літературних джерел. Загальний обсяг роботи - 229 сторінок. Вона містить 127 рисунків, 8 таблиць і список використаних джерел із 193 найменувань. Такі характеристики роботи відповідають умовам для повного і вичерпного представлення основних результатів.

Структура дисертації є логічною, відповідає меті та завданням дослідження, що забезпечує цілісність, системність, послідовність викладу матеріалу і доведеність результатів.

У вступі чітко обґрунтовано актуальність обраної теми, зв'язок дисертаційної роботи з науковою програмою, мета, завдання, об'єкт та предмет дослідження, наукова новизна одержаних результатів дисертації та практичне значення роботи, особистий внесок здобувача, апробацію результатів дослідження, структуру дисертації. Загалом структура дисертації відповідає поставленим завданням роботи.

Перший розділ присвячений літературному огляду, в якому методично викладено та здійснено порівняльний аналіз літературних джерел, що стосується роботи та характерологічних особливостей накопичення заряду. Особливу увагу приділено вимогам, яким має відповідати ефективний електродний матеріал. Здійснено порівняльний аналіз застосування ультрадисперсних матеріалів в якості основи електродної композиції. Вивчено можливості застосування вуглецевих матеріалів в конструюванні суперконденсаторів. Розглянуто застосування оксидів перехідних металів при створенні гібридних суперконденсато-

рів. Окреслено магнітні властивості, механізм електропровідності та особливості застосування цих матеріалів та композитів на їх основі з відновленим оксидом графену для електрохімічних джерел живлення, в основному, для гібридних суперконденсаторів. Виходячи з аналізу стану проблеми були сформульовані мета і задачі роботи.

Другий розділ містить опис експериментальних методик, використаних під час досліджень фізико-хімічних властивостей матеріалів в рамках предмету дисертації. У даному розділі авторка описала основи рентгеноструктурного аналізу, раманівської спектроскопії, месбауерівської спектроскопії, методу адсорбційної порометрії та застосування їх для дослідження структурно-морфологічних властивостей матеріалів. Також наведений опис методу імпедансної спектроскопії, який було застосовано для визначення типу провідності, рухливості, коефіцієнта дифузії і обчислення енергії активації. Детально описаний метод циклічної вольтамперометрії, за допомогою якого можна отримати ємнісні характеристики матеріалів. Другий розділ безумовно містить інформацію про взаємодоповнювані методики дослідження та аналізу, які дозволяють досягнути мету дисертаційного дослідження, що є важливим елементом для створення електродів гібридних суперконденсаторів.

У третьому розділі показано отримання колоїдних розчинів оксиду графену двома методами: Тоура та Хамерса, після чого було проведено відновлення оксиду графену хімічним та термічно-мікрохвильовим способами. Здійснено комплексне дослідження та аналіз структури відновленого оксиду графену (rGO). Для всіх зразків rGO за допомогою X-променевого аналізу та раманівської спектроскопії отримано значення товщини частинок rGO шарів, які становлять 1,3-1,4 нм та складаються з 4-5 графенових площин при розмірах у напрямку паралельному до базальної площини 6,2-7,5 нм. Зразки rGO, які отримані термічно-хвильовим способом, мають більшу питому площу поверхні, ніж зразки, які отримані хімічним способом. Всі зразки rGO мають мезопористу структуру з переважаючими розмірами пор 7 нм та 20 нм. Міра відновлення оксиду графену впливає на провідність зразків. Протонний механізм провідності є переважаючим для зразків GO, відновлених хімічним методом. Щодо GO, відновлених термічно-хвильовим способом, то їх провідність зменшується із збільшенням температури, тобто присутній скін-ефект. Застосування отриманих rGO в якості електродних матеріалів здійснювалося в лужному електроліті (6M водний розчин KOH), що дозволило розрахувати ємнісні характеристики матеріалів та встановити, що вклад подвійного ПЕШ ємності в загальну ємність не перевищує 34% для всіх зразків rGO. Розрахований коефіцієнт Пірсона складає 0,987, що вказує на суттєвий позитивний кореляційний зв'язок між величинами питомої ємності та величинами питомої площі поверхні отриманих зразків rGO.

У завершальному, **четвертому розділі** наведені результати дослідження впливу методу та умов синтезу на структурно-морфологічні, електрофізичні та ємнісні характеристики отриманих матеріалів. Дисертанткою здійснено дослідження впливу ПАР при гідротермальній синтезі на кристалічність та морфологію отриманих зразків NiFe_2O_4 / rGO. За допомогою Месбауерівської спектроскопії виявлено, що зразок, який відпалено при температурі 300°C , перебуває в проміжному стані між магнітовпорядкованим та суперпарамагнітним. Цей матеріал також було синтезовано золь-гель методом з автогорінням (серія Т). Всі синтезовані зразки досліджувалися методом циклічної вольтамперометрії у трьохелектродній комірці в лужному електроліті. Найвище значення питомої ємності отримано для зразка синтезованого золь-гель методом з автогорінням (T2-300) при співвідношенні вмістів оксидної та графенової 3:2, що складає 117Ф/г при вмісті нефарадеївської компоненти ємності 24%. Для всіх зразків у даному розділі спостерігається суттєвий кореляційний зв'язок між питомою площею поверхні та рівноважними значеннями питомої ємності при прямованні швидкості сканування до нескінченності.

Загальні висновки логічно випливають з викладеного в дисертаційній роботі матеріалу та вказують на реалізацію завдань дослідження та досягнення поставленої мети, та визначають її наукову та практичну цінність.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

В роботі вперше здійснено комплексне дослідження кореляційних взаємозв'язків між умовами синтезу, структурою, морфологією і електропровідністю нанокондитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену та електрохімічними параметрами електродів на основі цих матеріалів у лужному водному електроліті за умови встановлення вкладів електростатичної та фарадеївської складових в загальну ємність.

Вперше здійснено порівняльний аналіз структурних, морфологічних, електрофізичних та електрохімічних властивостей оксиду графену, синтезованого за протоколами Хаммерса та Тоура, а також відновленого оксиду графену, отриманого хімічним та термічно-мікрохвильовим методами.

Вперше здійснено порівняльний аналіз результатів отримання композитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену методом сумісного гідротермального синтезу при використанні колоїдного розчину оксиду графену в якості компоненти реакційного середовища за умови відсутності та в реакційному середовищі катіонної поверхнево-активної речовини (цетил-триметил амоній бромід).

Вперше здійснено систематичні дослідження формування вкладів електростатичної та фарадеївської складових ємності для електродів гібридних суперконденсаторів на основі нанокондитів нікель-залізна шпінель / відновлений оксид графену в лужному водному

електроліті та простежено їх зв'язок з питомою площею поверхні та електропровідністю цих матеріалів. В результаті кореляційного аналізу між морфологічними, електрофізичними та електрохімічними параметрами електродних матеріалів вперше запропоновано емпіричний підхід, який ґрунтується на апроксимації залежності питомої ємності від швидкості сканування потенціалу спадною експонентційною функцією першого порядку при дослідженні електроду методом циклічної вольтамперометрії з використанням триелектродної схеми.

3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Достовірність експериментальних результатів визначається сучасними методами експериментальних досліджень: рентгеноструктурного аналізу, месбауерівська спектроскопія, раманівська спектроскопія, низькотемпературна адсорбційна порометрія, імпедансна спектроскопія. Математичні та фізичні моделі, які використовувались в дисертаційному дослідженні, є обґрунтованими, а отримані дані - взаємодоповнюючими.

4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.

Основні результати дисертаційної роботи викладені у публікаціях, 7 з яких були надруковані у журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science або Scopus, а також 9 публікацій міжнародних та всеукраїнських конференцій. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

5. Рекомендації по використанню результатів дисертації.

Результати роботи мають вагоме практичне значення для глибшого розуміння електрохімічних процесів, які відбуваються на межі наноматеріали/електроліт та покращення їх електричних характеристик у гібридних суперконденсаторах. Одержані результати дослідження можуть бути використані для розробки нових і більш ефективних електродних матеріалів для зберігання та накопичення енергії.

6. Зауваження до змісту та тексту дисертації

1. У другому розділі дисертації не достатньо повно висвітлено методи оцінки точності результатів, зокрема при непрямих вимірюваннях, а також шляхи підвищення точності вимірювань.

2. Авторка в роботі декілька разів стверджує (наприклад стор. 63): «...що робить протокол Хамерса найбільш поширеним методом отримання оксиду графену. У 2010 році Тоуром було запропоновано новий протокол отримання оксиду графену...». Однак зазначені методи не дозволяють безпосередньо одержувати оксид графену, натомість вони дозволяють отримати оксид графіту, шляхом ексfolіації якого (наприклад в результаті застосування ультразвукової обробки) вже далі можна одержати саме оксид графену.

3. У роботі не було аргументовано вибір відновленого оксиду графену та не зазначено, чи проводились дослідження з використанням інших вуглецевих матеріалів для створення композитів з нікелевими феритними шпінелями.

4. Відсутнє достатнє пояснення, чим спричинені відмінності у властивостях відновленого оксиду графену, який був отриманий за допомогою хімічного та мікрохвильового синтезу.

5. Структурні характеристики зразків оксиду графену наведені в табл. 1 (стор. 71) потребують додаткових пояснень. В таблиці наведені дані зазначені як «вміст, мол. %». З опису даних не зрозуміло вміст чого та яким чином були розраховані наведені значення.

6. Відомо, що застосування Раманівської спектроскопії дозволяє також оцінити дефектність графенових матеріалів. Зокрема, в роботі [Das, A., Chakraborty, B., Sood, A.K. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. Bull. Mater. Sci. 2008. 31, 579-584] автори використовують співвідношення інтенсивності D і G смуг для оцінки дефектності графенових матеріалів. Дисертаційна робота містить необхідні дані для аналогічних розрахунків. Така оцінка одержаних наноматеріалів могла б не тільки покращити роботу, але і дозволила б порівняти одержані результати з опублікованими даними.

7. Електрофізичні властивості графенових матеріалів досліджені методом імпеданс спектроскопії таблетованих зразків. З опису даних не зрозуміло яким чином були враховані значення перехідного опору між струмовідводом та зразком. Очевидно, що морфологічні відмінності між матеріалами (лінійні розміри частинок-пакетів, кількість площин в пакеті) та стан їх поверхні визначатимуть величину перехідного опору в комірці.

8. Дослідження електрохімічних властивостей одержаних матеріалів виконані виключно методом циклічної вольтамперометрії. Однак даний метод не дозволяє зробити однозначний висновок щодо співвідношення між фарадеївською та нефарадеївською складовими струмоутворюючого процесу. Чому не був застосований метод імпеданс-спектроскопії для аналізу механізмів перенесення заряду?

9. Електрохімічні дослідження виконані виключно із застосування трьохелектродної комірки. Безумовно отримані дані мають методичну цінність і дозволяє прогнозувати стратегію подальшого наукового пошуку при отриманні активних матеріалів джерел струму. Однак виникає питання, чому для встановлення таких важливих характеристик (з точки зору практичного використання одержаних матеріалів), а саме: стабільність композитного матеріалу при гальваностатичному циклуванні, значення питомої потужності та енергії гібридних конденсаторів в цілому, не були виготовлені та досліджені лабораторні макети електрохімічних конденсаторів із використанням двохелектродної комірки?

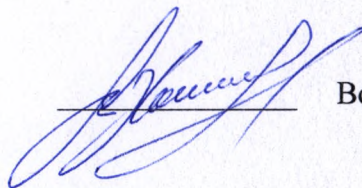
7. Загальний висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.

Аналіз дисертації Годлевської М. А. «Електродні матеріали гібридних суперконденсаторів на основі нанокompозитів NiFe_2O_4 / rGO» дає підстави стверджувати, що поставлена у дослідженні мета досягнута, основні завдання успішно вирішені. Дисертація є самостійною і завершеною науковою працею. Одержані результати мають важливе теоретичне і практичне значення. Достовірність результатів дисертаційної роботи не викликає сумніву. Висловлені зауваження і побажання не применшують загальної високої оцінки рівню виконання дисертаційної роботи.

Дисертація за своєю актуальністю, науковою новизною, практичним та теоретичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю основних положень та висновків відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали та вимогам наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), «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, а її авторка Годлевська Мирослава Андріївна заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук,
доцент кафедри хімічних технологій
та ресурсозбереження,
Київського національного
університету технологій та дизайну



Володимир ХОМЕНКО

Підпис д.т.н. Хоменка В. Г. засвідчую

Начальник відділу кадрів

Київського національного
університету технологій та дизайну



Олена ЗІНЧЕНКО