

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20 051.098
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,
професора кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника

Мандзюка Володимира Ігоровича

на дисертаційну роботу **Годлевського Миколи Андрійовича**
**«Нанокompозити CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену: синтез, структурно-
морфологічні та електрохімічні властивості»**, подану на здобуття
ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Отримання композитних матеріалів з наперед заданими властивостями є ключовим завданням сучасного матеріалознавства та інженерії. Особливо важливою ця проблематика є через потребу в розробці матеріалів з оптимальним поєднанням фізичних, електрохімічних і механічних характеристик. Синтез композитів із точно визначеними властивостями дозволяє вирішувати складні технологічні та наукові завдання, сприяючи розвитку нових матеріалів для виробництва пристроїв з покращеними характеристиками та забезпечуючи відповідність специфічним вимогам індустрії та економіки. Такий підхід дозволяє максимально використовувати потенціал сучасних матеріалів та технологій, сприяючи створенню інноваційних рішень і підтримці стійкого розвитку в різних галузях науки та виробництва.

Особливу зацікавленість у зазначеному ракурсі представляють композитні матеріали на основі шпінелі та вуглецевмісної сполуки. Зокрема, отримання композитних матеріалів ферит міді (CuFe_2O_4) / відновлений оксид графену (rGO) стає особливо цікавим в контексті розвитку нових електронних, електрохімічних і каталітичних пристроїв. Поєднання магнітного фериту міді та відновленого оксиду графену може забезпечити унікальні властивості, такі як висока електропровідність та магнітні властивості, що робить їх привабливими для застосування у сенсорних пристроях, літій-іонних батареях, гібридних суперконденсаторах та каталізі. Це дозволяє розвивати нові технології, які

відповідають сучасним вимогам енергоефективності, екологічності та функціональності, сприяючи подальшій інтеграції зелених технологій у виробництво та повсякденне життя, що і визначає актуальність даного дисертаційного дослідження.

Дисертаційна робота Годлевського М.А. присвячена дослідженню впливу умов гідротермального синтезу на структурні, морфологічні властивості нанокompозитів на основі CuFe_2O_4 / rGO та електрохімічні властивості цих композитів при їх використанні як електродів електрохімічних суперконденсаторів.

Встановлення зв'язку між умовами синтезу відновленого оксиду графену, фериту міді та композитів CuFe_2O_4 / rGO з їх структурно-морфологічними та електрохімічними властивостями визначає наукову цінність роботи.

Запропонована у роботі методика сумісного синтезу нанокompозитів CuFe_2O_4 / rGO, яка дозволяє отримувати матеріали із контрольованими наперед заданими властивостями для їх можливого використання як електродів гібридних суперконденсаторів, визначає практичне значення роботи.

Основний зміст дисертації висвітлено в 9 наукових статтях у фахових журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus, та апробовано на 3 міжнародних та всеукраїнських конференціях. Обсяг друкованих праць та 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.

Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел.

У першому розділі дисертації описано особливості кристалічної та магнітної структури фериту міді, розглянуто механізми електропровідності матеріалів зі структурою шпінелі на прикладі CuFe_2O_4 , проаналізовано методи синтезу ультрадисперсних оксидів шпінелі. Висвітлено властивості оксиду графену та моделі його будови, методи його отримання та відновлення. Детальну увагу зосереджено на сферах використання композитного матеріалу CuFe_2O_4 / rGO, зроблено висновок про перспективність його використання як активної складової електродного матеріалу для гібридних суперконденсаторів.

У другому розділі дисертації розглядаються експериментальні методи, які використані для дослідження характеристик отриманих матеріалів: X-променева дифрактометрія (визначення фазового складу, параметрів елементарної комірки, розмірів областей когерентного розсіювання матеріалів), Раманівська спектроскопія (визначення коливних і вібраційних мод молекул в матеріалах), адсорбційна порометрія (вимірювання питомої поверхні, об'єму пор та їх розподілу за розмірами), месбауерівська спектроскопія (дослідження магнітної

мікроструктури матеріалів), циклічна вольтамперометрія (вивчення електрохімічних властивостей та електрохімічних процесів в матеріалах).

У третьому розділі дисертації описано способи отримання та властивості оксиду графену (GO), відновленого гідротермальним методом в присутності гідроксиду натрію. За допомогою методу X-променевої дифрактометрії встановлено вплив гідротермальної обробки на структурні характеристики GO, отриманого методом Тоура. Встановлено, що гідротермальна обробка колоїду GO при рівні $pH = 5,5$ за температури $180^{\circ}C$ не призводить до його відновлення. З'ясовано, що використання NaOH як регулятора рівня pH дає можливість за аналогічних умов гідротермальної обробки отримати відновлений оксид графену. Проведено розрахунок товщини частинок, які формують матеріал, та кількість шарів графену, які утворюють частинку, залежно від рівня pH реакційного середовища.

На основі даних Раманівської спектроскопії проведено розклад спектрів GO та rGO на складові, для кожної з яких проаналізовано залежність основних параметрів від умов синтезу. На основі співвідношення між інтенсивностями D - і G - смуг розраховано латеральні розміри кристалітів досліджуваних матеріалів.

За результатами низькотемпературної порометрії встановлено, що зразки відновленого оксиду графену характеризуються ієрархічною будовою мікропор та мезопор, питома площа поверхні яких зростає при збільшенні рівня pH реакційного середовища. З'ясовано зв'язок між рівнем pH та фрактальною розмірністю поверхні відновленого оксиду графену.

Методом оптичної спектроскопії у видимому діапазоні з використанням побудови Таука встановлено залежність значень оптичної ширини забороненої зони від рівня pH реакційного середовища для колоїдного GO.

У четвертому розділі досліджено структурно-морфологічні і магнітні властивості фериту міді та композиту $CuFe_2O_4 / rGO$ з використанням методів X-променевої дифрактометрії, месбауерівської спектроскопії та низькотемпературної порометрії. Встановлено, що збільшення рівня pH реакційного середовища зумовлює ріст середніх розмірів частинок, які формують ферит міді. Значення сталої ґратки зменшується із збільшенням температури відпалу, а ступінь інверсності зростає та наближається до одиниці після відпалу при температурі $500^{\circ}C$. Для частинок оксидної фази простежується поява суперпарамагнітної релаксації, що дає змогу оцінити розміри частинок.

Результати низькотемпературної порометрії вказують на зменшення питомої поверхні як фериту міді, так і композиту $CuFe_2O_4 / rGO$ при всіх рівнях pH за умови збільшення температури термічної обробки.

Запропоновано модель нуклеації фази фериту міді з розчину, в якому містяться гідрокомплекси міді та заліза при умові зміни рівня pH реакційного середовища, а також простежено ефект від присутності в реакційному

середовищі частинок оксиду графену з негативним зарядом, які є центрами для утворення зародків кубічної фази фериту міді.

Проведено тестування чистого фериту міді та трьох композитних матеріалів на можливість їх використання як електродних матеріалів для електрохімічних суперконденсаторів. Встановлено, що максимальною питомою ємністю 120 Ф/г при швидкості сканування 5 мВ/с володіє композит, отриманий при температурі обробки 200°C і рівні $pH = 8$. Проведено розділення накопиченої ємності матеріалів на ємність подвійного електричного шару та фарадеївську ємність шляхом аналізу залежності питомої ємності від швидкості сканування.

Аналіз тексту дисертації та публікацій автора за темою дисертації свідчить про відсутність ознак порушення автором вимог академічної доброчесності. Дисертаційна робота і публікації автора містять посилання на джерела інформації у випадку використання ідей, тверджень та інших відомостей, автором надано достовірну інформацію щодо результатів наукової діяльності, застосованих методик досліджень і джерел інформації. У дисертаційній роботі Годлевського М.А. немає ознак академічного плагіату.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. У табл. 3.1 (стор. 96) для зразка GO-5.5 подано відстань між площинами $d_{001} = 0,949$ нм, тоді як на стор. 95 це значення згідно формули Вульфа-Брегга, становить 0,872 нм. Не зрозумілим також є те, з якою метою у табл. 3.1 автор наводить дані X-променевої дифракції та раманівської спектроскопії для зразка, маркованого як GO-5.5-НТ. У підпункті 3.2 (перший абзац, стор. 106) автор також посилається на умови синтезу даного зразка, хоча попередньо ці умови ним не описано.

2. Для того щоб прослідкувати зміни в хімічному складі оксиду графену при його відновленні на предмет наявності / відсутності на його поверхні різних функціональних груп, слід було зняти ІЧ-спектри або X-променеві фотоелектронні спектри.

3. На рис. 3.19 (стор. 121), де наведено розподіл пор за розмірами для зразків відновленого оксиду графену, автор вісь ОХ позначає як відносний тиск p/p_0 , а не як діаметр d .

4. Із роботи не зрозуміло, за яким критерієм вибиралися зразки для дослідження методом циклічної вольтамперометрії з метою оцінки можливості їх застосування як електродів електрохімічних суперконденсаторів.

5. Для більш повного розуміння фізико-хімічних процесів, які відбуваються в електрохімічних системах на основі досліджуваних матеріалів, слід, поряд із методом циклічної вольтамперометрії, використати методи гальваностатичного заряду/розряду та імпедансної спектроскопії.

6. На жаль, позитивне враження від значного обсягу проведених автором експериментів та отриманих цікавих наукових результатів, в деякій мірі нівелюється значною кількістю орфографічних і пунктуаційних помилок, хибодруків, неузгодженістю відмінків у словосполученнях, використанням різних слів для опису однакових термінів та ін.

Проте, наведені вище зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Дані зауваження є дискусійними і не стосуються висновків та наукових положень, які формують наукову новизну отриманих результатів та не применшують наукову і практичну цінність роботи. У роботі отримано нові та достовірні дані, які мають важливе значення для синтезу композитних матеріалів із наперед заданими властивостями, що робить їх потенційними кандидатами для використання у пристроях накопичення електричної енергії.

Вважаю, що дисертаційна робота за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків, формою викладу є оригінальним авторським дослідженням, яке 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) 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 Годлевський М.А., заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор
професор кафедри комп'ютерної
інженерії та електроніки

Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Володимир МАНДЗЮК

