

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20.051.098
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Івану ГАСЮКУ
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора, професора кафедри
фізики і методики викладання Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника

Яблонь Любові Степанівни

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

Актуальність теми

Характерними ознаками сучасності є злиття передових технологій в єдину саморегульовану систему, яка буде функціонувати з мінімальним втручанням людини у процеси прийняття рішень. Такі системи повинні бути самостійні у розумінні безпеки та безперебійного живлення, а функціонування технологічних процесів вимагає використання в них автономних джерел живлення. Одним із шляхів підвищення ступеня автономності таких систем є використання суперконденсаторів в якості ефективних джерел живлення, завдяки високій швидкості їх заряд/розрядних процесів, низькій деградації матеріалів та значній кількості циклів заряд-розряду.

Дослідження впливу умов синтезу електродних матеріалів на основні характеристики суперконденсаторів та розробка на їх основі композитів є одним із важливих напрямків створення ефективних пристроїв накопичення і збереження енергії. Зокрема, створення композитів на основі фериту міді та відновленого оксиду графену є одним із перспективних напрямків такого дослідження, проведення яких дасть змогу цілеспрямовано створювати суперконденсатори з високими питомими енергетичними і ємнісними характеристиками.

Дисертаційне дослідження Годлевського Миколи Андрійовича базується на встановленні закономірностей впливу умов синтезу на розміри кристалітів, параметри кристалічної структури, величину питомої площі поверхні, розподіл пор за розмірами та питому ємність електродів, сформованих на основі композиту CuFe_2O_4 / відновлений оксид графену, що є, безсумнівно, актуальним.

Мета дисертаційного дослідження – виявлення закономірностей впливу умов синтезу на структуру (розміри кристалітів, параметри кристалічної структури), морфологію (величина питомої площі поверхні, розподіл пор за розмірами) та питому зарядову ємність електродів на основі композиту CuFe_2O_4 / відновлений оксид графену у водному лужному електроліті.

Наукова новизна отриманих результатів:

Розроблено новий метод сумісного синтезу композиту CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену, при якому гідроксид натрію використовується і як регулятор кислотності, так і в якості ініціатора зародження фази CuFe_2O_4 та відновника для оксиду графену.

Вперше досліджено взаємозв'язок морфології та магнітної мікроструктури композитів CuFe_2O_4 / відновлений оксид графену при їх отриманні методом сумісного гідротермального синтезу.

Вперше запропоновано теоретичну модель зародкоутворення шпінельної фази з розчину солей міді та заліза при різних рівнях рН реакційного середовища.

Встановлено вплив оксиду графену на формування частинок фази CuFe_2O_4 .

Вперше виявлено та досліджено вплив умов сумісного гідротермального синтезу на структурно-морфологічні властивості наноконкомпозитів CuFe_2O_4 / відновлений оксид графену;

Вперше наноконкомпозити CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену було апробовано як матеріали електродів гібридних суперконденсаторів у водному електроліті, встановлено зв'язок між морфологією матеріалу, його питомою ємністю та внесками електростатичного та фарадеївського механізмів накопичення заряду.

Практичне значення.

Наукові дослідження в галузі електродних матеріалів для гібридних суперконденсаторів є ключовим етапом у розвитку енергетичних технологій. Засновані на цих дослідженнях моделі та ідеї відкривають нові можливості для покращення сучасних систем зберігання та накопичення енергії. Отримані здобувачем результати можуть бути корисними для подальших наукових досліджень та служити основою для подальшого вивчення та розробки нових електродних матеріалів, що призначені для збереження та генерації електричної енергії.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертація включає вступ, чотири основні розділи, висновки, список використаних наукових джерел та додатки. Загальний обсяг роботи - 226 сторінок друкованого тексту. Робота містить 110 рисунків та 14 таблиць. Список цитованої літератури налічує 202 посилання.

У розділі I проведено критичний аналіз наукової літератури за темою дисертації. А саме, розглянуто та проаналізовано інформацію про способи отримання оксиду графену та методи його відновлення, досліджено його властивості. Також систематизовано та узагальнено інформацію про шпінельні структури. Особлива увага приділяється вибору матеріалів з високою здатністю накопичення енергії, великою кількістю циклічних процесів заряду-розряду та широким діапазоном робочих температур.

У розділі II дисертантом описано методи дослідження, отриманих композитних матеріалів. Зокрема, це метод X-променевого аналізу, раманівська спектроскопія, адсорбційна порометрія, месбауерівська спектроскопія та метод ЦВА.

Розділ III містить опис результатів синтезу та дослідження властивостей оксиду графену. Для отримання оксиду графену здобувачем було використано метод Тоура з різними рівнями рН 2,2 і 5,5 реакційного середовища. При дослідженні структури та морфології отриманого оксиду графену було встановлено, що його структура налічує близько 10-11 графенових листів та із

зростанням рівня рН реакційного середовища відстань між площинами та розмір кристалів зменшується.

На основі аналізу раманівських спектрів, отриманих для оксиду графену, дисертант зробив висновок про те, що в даному матеріалі присутні структурні дефекти, розупорядкування та зміна гібридизації вуглецевих атомів в оксиді графену. Відновлення оксиду графену було здійснено за допомогою гідротермального методу при різних рівнях рН.

При аналізі дифрактограм встановлено, що при збільшенні рівня рН реакційного середовища від 8 до 12 спостерігається зменшення середніх латеральних розмірів—в площині та зменшення товщини частинок rGO. При аналізі раманівських спектрів встановлено, що відновлення оксиду графену відбувається під час розриву sp^3 -гібридизованих C-C.

Морфологічні характеристики відновленого оксиду графену визначалися за допомогою аналізу форми експериментальних ізотерм адсорбції-десорбції азоту. Зазначено про те, що матеріали rGO мають складну ієрархічну пористу структуру з впорядкованою мережею пор різних розмірів. Побудовані методом NL-DFT розподіли пор за розмірами свідчать про присутність як мікро-, так і мезопористих фракцій у досліджуваних зразках. Зі збільшенням рівня рН реакційного середовища під час синтезу від 8 до 12 спостерігалось збільшення кількості мезопор для rGO, що призводить до зростання питомої площі поверхні зразків.

Дисертант досліджував оптичні спектри поглинання колоїдних розчинів оксиду графену (GO) у видимій та ближній ультрафіолетовій області спектрів за допомогою спектрофотометричних вимірювань. Використовуючи формалізм Тауца, з спектрів поглинання визначена оптична ширина забороненої зони E_g для матеріалу GO. Для вихідного розчину GO-5.5 виявлено дві лінійні ділянки, що відповідають ширинам забороненої зони $E_{g1}=3.20$ eV та $E_{g2}=4.04$ eV. Зі збільшенням рівня рН реакційного середовища від 5.5 до 12.3 спостерігались зміни в оптичних спектрах поглинання матеріалу GO.

У розділі IV здобувач описав метод одержання ультрадисперсного фериту міді та композитних матеріалів на його основі з відновленим оксидом графену.

Для цього використовувався сумісний гідротермальний метод синтезу з водних розчинів солей міді та заліза. Ключовим моментом було контрольоване регулювання рівня рН реакційного середовища шляхом додавання в нього розчину лугу NaOH. Це дозволило отримати серії зразків CuFe_2O_4 (Cu-8, Cu-10, Cu-12) та композитів $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ (Cu-Gr-8, Cu-Gr-10, Cu-Gr-12). Після гідротермальної обробки в діапазоні температур від 150°C до 180°C , всі синтезовані зразки були додатково відпалені в діапазоні температур від 80°C до 600°C (з кроком в 100°C) в атмосфері аргону.

Структурні характеристики зразків Cu-8 та Cu-Gr-8 досліджувалися за допомогою X-променевої спектроскопії, Cu-8 за даними аналізу є аморфним, а також виявлено зменшення значення сталої ґратки із зростанням температури відпалу. При збільшенні температури відпалу до $500 - 600^\circ\text{C}$ для матеріалу CuFe_2O_4 розмір кристалітів збільшується і попадає в діапазон від 20 нм до 21 нм.

Для Cu-Gr-8 при температурі відпалу, більшій за 300°C , формується кристалічна фаза фериту міді, а при подальшому збільшенні температури відпалу, значення сталої ґратки зменшується. У результаті аналізу дифрактограм, було встановлено присутність у зразках відновленого оксиду графену.

Для зразка Cu-10 при температурі відпалу, більшій за 200°C , спостерігається висококристалічна монофазна структура кубічної шпінелі. При подальшому збільшенні температури відпалу, ступінь інверсії та розміри кристалів збільшуються, а значення сталої ґратки зменшується.

Також виявлено, що для серії зразків композитів Cu-Gr-10 при низьких значеннях температури відпалу структура є аморфною, а часткова кристалізація відбувається при температурі, більшій за 300°C . Наявність в композитах відновленого оксиду графену впливає на швидкість формування фериту міді та підвищує термостійкість.

При порівнянні зразків Cu-12, Cu-8 і Cu-10 виявлено, що при збільшенні температури відпалу не відбувається значної зміни сталої ґратки. Для матеріалів, до складу яких входить відновлений оксид графену Cu-Gr-12, при нижчих температурах відпалу за 300°C , зразки є аморфними, а при збільшенні

температури відпалу, спостерігається висока кристалічність матеріалів. У діапазоні температур відпалу від 300 °С до 600°С розмір кристалів збільшувався з 10 нм до 14 нм.

У випадку чистого зразка Cu-8-80, при кімнатній температурі частинки перебувають в парамагнітному та суперпарамагнітному станах. Для зразків серії Cu-Gr-8 за температури відпалу нижчої за 300°С виявлено, що частинки перебувають у суперпарамагнітному стані. Також слід відмітити, що при температурі відпалу матеріалу 600°С дисертантом виявлена зміна симетрії кристалічної структури з кубічної на тетрагональну.

В роботі досліджувалися зразки Cu-12 та композит ферит міді/відновлений оксид графену Cu-Gr-12. Для вихідних зразків серій Cu-12 та Cu-Gr-12 підвищення температури відпалу призводить до переходу частинок від суперпарамагнітного до феромагнітного впорядкування. Для наноконтролю ферит міді/відновлений оксид графену, відпаленого при температурі 500°С, частинки знаходяться в феромагнітному стані. Матеріали Cu-Gr-12 виявились більш дефектними.

У дисертаційному дослідженні використано метод низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту для вивчення морфології феритів міді та їх композитів з відновленим оксидом графену і при цьому виявлено, що чисті ферити міді характеризуються мезопористою структурою, а питома площа зменшується при збільшенні рівня рН реакційного середовища та температури термообробки.

На початковій стадії гідротермального синтезу утворюються гідрокомплекси міді та заліза з молекулами води. Залежно від рівня рН середовища відбувається заміна молекул води в гідрокомплексах на гідроксильні групи. При підвищенні рівня рН до 10-12 утворюються більш складні димерні комплекси, які можуть взаємодіяти з утворенням зав'язків між атомами металів через оксо- та гідроксомістків. При низьких значеннях рівня рН позитивно заряджені гідрокомплекси розташовуються на поверхні листів rGO, які мають негативний заряд.

Метод циклічної вольт-амперометрії в лужному електроліті дозволив дослідити ємнісні властивості нанорозмірного фериту міді CuFe_2O_4 та його

композитів з відновленим оксидом графену (rGO). Для матеріалу CuFe_2O_4 було виявлено окисно-відновні піки на вольт-амперних кривих, що свідчить про домінуючий фарадеївський механізм накопичення заряду. Також в процесі дослідження виявлено, що питома ємність знижується зі збільшенням швидкості сканування потенціалу. Зазначено, що композитні матеріали, до складу яких входить rGO, характеризуються вищою питомою ємністю.

Залежно від складу, вольт-амперні криві композитів мали псевдоконденсаторний характер або окисно-відновні піки. Аналіз експериментальних даних показав, що для всіх досліджених зразків переважаючим був внесок псевдоємності.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях

Дисертант забезпечив належний рівень висвітлення основних результатів свого дослідження через публікації у наукових виданнях та представлення на конференціях. 9 із 11 публікацій здобувача були надруковані у провідних журналах, що індексуються авторитетними наукометричними базами Web of Science або Scopus. Ще 3 публікації були представлені у вигляді тез на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях, забезпечуючи апробацію результатів перед науковою спільнотою.

Відповідність тексту дисертації вимогам академічної доброчесності.

За результатами перевірки дисертаційної роботи та публікацій не виявлено ознак академічного плагіату, елементів фальсифікації. Автор використовує посилання на свої наукові публікації, публікації інших авторів та джерел.

Зауваження до змісту тексту дисертації:

1. Перелік умовних позначень, наведений в дисертації, не містить скорочення GO-5.5-NT, NL-DFT.
2. Не вказано які фактори впливають на морфологію композитів Cu-Gr під час синтезу. Як рівень рН середовища впливає на утворення пор?
3. Не вказано причину різниці значень питомих площ поверхні між серіями Cu-8, Cu-10 та Cu-12? Чи можна цю різницю пояснити впливом рівня рН реакційного середовища під час синтезу?

4. При оформленні дисертаційної роботи необхідно було збільшити масштаб та представити рисунки (1.9; 1.10; 1.12; 1.14; 1.16; 1.26) з вищою роздольною здатністю для легшого та кращого сприйняття матеріалу.

5. У роботі допущені орфографічні помилки.

Наведені зауваження стосуються дискусійних або таких, що потребують уточнення, питань та не применшують, у цілому, позитивної оцінки дисертаційного дослідження та науковий рівень отриманих результатів у цій роботі, яка за своїм науковим рівнем, актуальністю виконаних досліджень, практичним значенням, об'ємом і оформленням є завершеною працею, а отримані в ній результати є новими та науково обґрунтованими.

Висновок: Вважаю, що дисертаційна робота Годлевського М. А. на тему: «Нанокompозити CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості» відповідає 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 та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами). Зважаючи на вищезазначене, можна зробити висновок, що 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 фізики і методики викладання

Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Любов ЯБЛОНЬ

підпис *Яблонь Л.*
ЗАСВІДЧУЮ
Начальник відділу кадрів
С.В.Р. Орест СМІШКО
«14» 05 2024р.

