

**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)**

## **ВІДГУК**

офіційного опонента, доктора хімічних наук, доцента, завідувача кафедри  
хімії та експертизи харчової продукції

Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича

**Халавки Юрія Богдановича**

на дисертаційну роботу **Годлевського Миколи Андрійовича**

**«Нанокompозити  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /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

### **1.Актуальність теми.**

Бурхливий розвиток техніки і технологій спонукає до збільшення рівня енергоспоживання у всіх сферах життєдіяльності людини, що в свою чергу потребує збільшення генерації електроенергії, але і застосування більш ефективних та оптимальних технологій збереження, розподілу та транспортування електроенергії.

В багатьох випадках використання суперконденсаторів не тільки поліпшує та розширює функціональність окремих, або об'єднаних в єдину систему, технічних приладів і пристроїв, але і забезпечує їхню функційність (тобто використання суперконденсаторів в конструкціях приладів і пристроїв є обов'язковим для забезпечення функціональності).

Технічні характеристики суперконденсаторів в значній мірі залежать від характеристик матеріалів електродів, а тому синтез нових електродних матеріалів дасть змогу вдосконалити та створити нові суперконденсатори. При створенні нових матеріалів, які можна застосувати в якості електродних матеріалів для суперконденсатора потрібно враховувати їхні структурно-морфологічні та електрохімічні властивості. Нішу перспективних матеріалів посідають композити на основі оксидів перехідних металів із структурою шпінелі/ вуглецеві матеріали. Вивчення і встановлення впливу структурних та морфологічних характеристик електродних матеріалів на електрохімічні властивості суперконденсаторів, дає можливість синтезувати матеріали з визначними оптимальними характеристиками. В дисертаційній роботі описаний здійснений синтез та проведено дослідження композитного матеріалу  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену, який оптимально поєднує в собі магнітні та електрохімічні характеристики.

Дослідження та детальне вивчення властивостей, та їхній вплив на основні характеристики суперконденсаторів, мають не лише наукове, але й практичне значення, оскільки стає основою для розробки і оптимізації технологічних процесів.

Дисертаційна робота Годлевського Миколи Андрійовича, метою якої є виявлення закономірностей впливу умов синтезу (величина рН реакційного середовища) на структурні (розміри кристалітів, параметри кристалічної структури), морфологічні (величина питомої площі поверхні, розподіл пор за розмірами) параметри  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  / відновлений оксид графену на питому зарядову ємність електродів на основі цих матеріалів в протонному лужному електроліті.

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

Дисертаційна робота налічує 226 сторінок та складається із вступу, анотації, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел з 202 найменувань, додатків. Дисертаційна робота має логічний виклад матеріалу та є завершеною науковою працею.

У **вступі** обґрунтовано та подано актуальність вибраної тематики, зазначено об'єкт та предмет дослідження, мету та поставлені наукові задачі, вказані методи за допомогою, яких досліджувались синтезовані матеріали, особистий внесок здобувача, наукова новизна та практична цінність даної роботи, а також наведені відомості про апробацію результатів дисертаційного дослідження та публікації за її темою.

У **першому розділі** здобувач проаналізував сучасний стан досліджень основних характеристик суперконденсаторів та описав механізми накопичення електричного заряду, а також зазначені переваги та недоліки електродних матеріалів із структурою шпінелі. В даному розділі також міститься інформація про методи синтезу, властивості та можливість використання оксиду графену та відновленого оксиду графену в якості електродних матеріалів для суперконденсаторів. У роботі проведений аналіз та описані основні напрямки поліпшення характеристик матеріалів для електродів на основі фериту міді та його композитів в електрохімічних системах.

У **другому розділі** описані використані методики дослідження структурних, морфологічних та електрохімічних властивостей матеріалів. Автором описані основні принципи X-променевого структурного аналізу, раманівської спектроскопії, адсорбційної порометрії, методу месбауерівської

спектроскопії. Також розглянуто метод циклічної вольтамперометрії, який дає змогу отримати значення питомої ємності досліджуваних матеріалів та проаналізувати механізми накопичення заряду. У дисертаційній роботі використовуються комплекс методів дослідження, який дає змогу досягнути мети та вирішити поставлені завдання.

**Третій розділ** присвячений вивченню та дослідженню оксиду графену і відновленого оксиду графену. Представлений детальний опис отримання та дослідження оксиду графену за допомогою метода Тоура при значеннях рН середовища 2,2 (GO-2.2) та 5,5 (GO-5.5). За допомогою рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що зразок GO-2.2 є багат шаровим оксидом графену з кількістю шарів графену в пакеті від 10 до 11. При дослідженні зразка GO-5.5 за аналогічним алгоритмом було виявлено: що середній розмір частинок зменшився внаслідок центрифугування та промивки, а кількість шарів в пакеті залишається незмінною. При аналізі раманівських спектрів зафіксовано збільшення латеральних розмірів частинок (від 6,2 нм до 6,6 нм) матеріалу із збільшенням величини рН.

За допомогою гідротермального методу було відновлено оксид. Відновлення відбувалося протягом однієї доби при різних рівнях рН (8, 10, 12). При X-променевому аналізі було виявлено, що відновлений оксид графену при рівні рН =8 (rGO-8.0) та при рівні рН =10 (rGO-10.0) складається з двох видів частинок, кількість шарів у пакеті коливається від чотирьох до п'яти та від двох до трьох відповідно. Зразок rGO-12 отриманий при рівні рН=12 складається лише з одного виду частинок, а кількість графенових шарів рівна трьом. Для цих трьох зразків міжплощинна відстань відрізняється несуттєво. З аналізу раманівських спектрів встановлено, що із збільшенням рівня рН латеральні

розміри частинок відновленого оксиду графену зменшуються від 6,4 нм до 4,7 нм.

Морфологічні дослідження здійснювалися для відновленого оксиду графену за допомогою методу адсорбційної порометрії. За класифікацією IUPAC отримані ізотерми для відновленого оксиду графену можна представити, як комбінацію ізотерм II типу і IV типу. Три зразки (rGO-8.0, rGO-10.0, rGO-12.0) мають схожий розподіл пор за розмірами та формуються з мікро- та мезопор. При збільшенні рівня рН збільшується вміст мезопор, що спричиняє зростання величини питомої площі поверхні від 121 м<sup>2</sup>/г до а 226 м<sup>2</sup>/г. За допомогою оптичної спектроскопії та побудов Тауца були визначені ширини заборонених зон для зразка GO-5.5  $E_1 = 3,20$  eV та  $E_2 = 4,04$  eV. Проте при рівні рН = 6 значення ширини забороненої зони різко зростає до 4,08 eV, а потім монотонно спадає до 3,95 eV при зростанні рН, що стосується рівня рН меншого за 10,3 значення ширини забороненої зони перебуває в діапазоні від 3,20 eV до 3,24 eV.

**Четвертий розділ** дисертаційної роботи присвячений виявленню та дослідженню впливу рівня рН реакційного середовища на структурні, морфологічні та електрофізичні властивості електродних матеріалів. Зосереджено увагу на наноматеріалах CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/відновлений оксид графену (rGO) в лужному водному електроліті, а також визначено відносні внески у загальну ємність фарадеївського та електростатичного механізмів накопичення заряду.

Описаний сумісний гідротермальний синтез фериту міді та композитів CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO, при регулюванні рівня кислотності реакційного середовища за допомогою NaOH. Відмічені ряд переваг застосування гідротермального методу синтезу наночастинок фериту міді, в порівнянні з іншими методами такі, як:

- можливість здійснення ефективного контролю за розмірами частинок;
- досягнення високої чистоти синтезованого матеріалу;
- забезпечення однорідного складу продуктів реакції.

Синтез фериту міді здійснювався для двох серій, а саме з графеновою компонентою та без графенової компоненти при різних рівнях рН та різних температурах відпалу.

Результати X-променевого аналізу, показав, що зразки Cu-8-80 має аморфну структуру, а при збільшенні температури відпалу спостерігається кристалізація зразка із збільшенням розмірів утворених кристалів. Розмір частинок для серії Cu-8 лежить в інтервалі  $370 \pm 0,015 \text{ \AA}$ . Для зразків Cu-8-500 і Cu-8-600 область когерентного розсіювання знаходиться в інтервалі значень від 20 нм до 21 нм. При аналізі дифрактограм композитних матеріалів серії Cu-Gr-8 встановлено, що відновився оксид графену, котрий входить до зазначених зразків.

При температурі відпалу до 300°C ступінь кристалічності зразків зростає, при температурі відпалу 300°C відбуваються зміни в структурі матеріалу, але на X-променевих картинах відзначається присутність рефлексів, які вказують на структуру шпінелі. Зразок Cu-400 має більшу область когерентного розсіювання ніж зразок із графеновою компонентною, яка становить 14 нм і 12 нм відповідно. При зростанні температури відпалу зразка серії Cu-Gr-8 від 400°C до 500°C фіксується збільшення ширини піку, який ставиться у відповідність відновленому оксиду графену, при температурі відпалу 600°C вміст компоненти відновленого оксиду графену зменшується внаслідок його вигорання. Розраховані значення сталої ґратки для серії зразків Cu-10 є вищими ніж для серії зразків Cu-8. Для зразків Cu-10-200 і Cu-10-600 область когерентного

розсіювання знаходиться в межах від 8 нм до 24 нм, та зростає за експоненційним законом. Автором проаналізований зв'язок між ступенем оберненості, параметра ґратки та середніми розмірами частинок і встановлено, що зростання температури відпалу призводить до зростання ступеня інверсії.

При зростанні температури відпалу для зразків Cu-Gr-8 та Cu-Gr-12, за рахунок наявності відновленого оксиду графену в їх складі, виявляють підвищену температурну стійкість.

Магнітну мікроструктуру дисертант досліджував за допомогою месбауерівської спектроскопії. Для серії зразків Cu-8 при відпалі за температур 300°C та 400°C зменшується вміст парамагнітної складової. Також встановлено, що йони  $Fe^{3+}$  перебувають у високоспіновому стані та їхній вміст для зразка відпаленого при 300°C складає 15 %, а для зразка відпаленого при 400°C складає 27 %. Отже за допомогою месбауерівської спектроскопії було підтверджено, що при синтезі за допомогою гідротермального методу було отримано ультрадисперсні матеріали  $CuFe_2O_4$ . Частинок зразка Cu-Gr-8-300 знаходяться в парамагнітному стані, а частинки зразка Cu-Gr-8-400 перебувають в суперпарамагнітному, проміжному і магнітовпорядкованому станах. Кріогенна зйомка месбауерівських спектрів для зразка Cu-Gr-8-80 показала, що зменшення температури не призводить до повного зникнення осциляцій магнітного моменту частинок фериту міді, що свідчить про перебування частинок у суперпарамагнітному стані.

Месбауерівські спектри отримані для зразків Cu-Gr-10-80 та Cu-Gr-10-200 вказують на те що йони  $Fe^{3+}$  перебувають у парамагнітному високоспіновому стані, а частинки зразків Cu-Gr-10-300 та Cu-Gr-10-400 перебувають у проміжному стані між суперпарамагнітним та магнітовпорядкованим станами.

Вміст парамагнітної компоненти для зразка Cu-Gr-10-500 складає 17,3 %, а для Cu-Gr-10-600 – 10,1 %.

Для серії зразків Cu-Gr-12 виявлено частинки, які перебувають одночасно в суперпарамагнітному та в проміжному між магнітовпорядкованим і суперпарамагнітним станах. Відносний вміст суперпарамагнітної складової для зразка Cu-Gr-12-300 знаходиться в межах від 34 % до 35 %, а також зазначається, що збільшення температури відпалу не впливає на відносний вміст суперпарамагнітної складової.

Ізотерми зразків серій Cu-8, Cu-10 та Cu-12 відносяться до IV типу. Величина питомої площі поверхні для цих серій зразків знаходиться в діапазоні від 98 м<sup>2</sup>/г до 131 м<sup>2</sup>/г. При збільшенні температури відпалу зразків серії Cu-8 зменшується вміст мікропор. Зразки серій Cu-10 та Cu-12 характеризуються зменшенням відносного вмісту мезопор із ростом температури відпалу.

Ізотерми зразків серії Cu-Gr-8, Cu-Gr-10, Cu-Gr-12 є поєднанням II та IV типів ізотерм. Питома площа поверхні серії зразків Cu-Gr-8 знаходиться в межах від 191 м<sup>2</sup>/г до 249 м<sup>2</sup>/г, для серії зразків Cu-Gr-10 – від 143 м<sup>2</sup>/г до 189 м<sup>2</sup>/г, а для серії зразків Cu-Gr-12 – від 87 м<sup>2</sup>/г до 110 м<sup>2</sup>/г. Для системи зразків Cu-Gr характерними є зростання питомої площі поверхні матеріалу.

Також у дисертаційній роботі представлена модель формування композиту CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO, у якій зазначено, що рівень рН реакційного середовища є важливим критерієм для перебігу процесу гідролізу. Протоліз гідрокомплексів буде відбуватися при рівні рН більшому за 3, а при збільшенні рівня рН від 10 до 12 відбувається гідроліз йонів Cu<sup>2+</sup>. Наявності оксиду графену при гідролізі йонів металу призводить до зменшення рівня рН реакційного середовища до 2-2,5. За таких умов шари оксиду графену будуть негативно заряджені, а позитивно



заряджені гідрокомплекси металів будуть іммобілізуватися на поверхні цих шарів, таким чином відбуватиметься зародження і ріст частинок.

Ємнісні характеристики зразків Cu-10-200, Cu-Gr-8-200, Cu-Gr-10-200 і Cu-Gr-12-200 досліджувалися за допомогою триелектродної комірки. Максимальне значення питомої ємності отримане для зразка Cu-Gr-8-200 (170 Ф/г). Автором було виявлено два механізми за якими здійснюється накопичення заряду, а саме електростатичний та фарадеївський механізми. Для досліджуваних композитних зразків домінуючою компонентною є псевдоємнісна складова, а для зразка без графенової компоненти ємність, яка накопичена за електростатичним механізмом близька до нуля.

3. Наукові положення, розроблені особисто здобувачем, та їх новизна.

У даній дисертаційній роботі вперше запропонована та реалізована методика сумісного гідротермального синтезу композитних матеріалів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  із застосуванням гідроксиду натрію в якості регулятора рівня рН, відновного агента для оксиду графену, а також як стимулятора нуклеації шпінельної фази.

Встановлений та досліджений взаємозв'язок між морфологією та магнітною мікроструктурою для  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ , які отримані за допомогою гідротермального синтезу.

У дисертаційній роботі вперше представлена модель нуклеації фази фериту міді з розчину, який містить гідрокомплекси міді та заліза при умові зміни рівня рН реакційного середовища.

Вперше простежено хід процесу відновлення оксиду графену у водному розчині натрій гідроксиду з використанням методів оптичної спектроскопії, X-променевої дифрактометрії та раманівської спектроскопії з встановленням

взаємозв'язків між структурними параметрами та шириною забороненої зони частково відновленого оксиду графену.

Уперше досліджено, як присутність у реакційному середовищі негативно заряджених частинок оксиду графену впливає на утворення частинок фази  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , а також вперше встановлено, як умови гідротермального синтезу впливають на структурні, морфологічні властивості нанокімпозитів  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ .

Вперше використані нанокімпозити  $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$  в якості електродів гібридного суперконденсатора, синтезованих сумісним гідротермальним методом в лужному електроліті та встановлений взаємозв'язок між морфологією матеріалу та питомими ємнісними параметрами.

#### **4. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Надійність та достовірність результатів отриманих експериментальним шляхом підтверджуються за допомогою використання сучасних та взаємодоповнювальних методів, які були використані в дисертаційному дослідженні, а саме: X-променеви́й аналіз, месбауерівська, оптична та раманівська спектроскопії, низькотемпературна адсорбційна порометрія. Слід відмітити належне обґрунтування та адекватність використовуваних в роботі математичних та фізичних моделей.

#### **5. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.**

Основні результати дисертаційного дослідження викладені у 11 публікаціях, 9 з яких були надруковані у журналах, які індексуються наукометричними базами Web of Science або Scopus, а також 3 публікацій апробувалися в міжнародних та всеукраїнських конференціях. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

Дисертаційна робота Годлевського Миколи Андрійовича виконана у наукових лабораторіях кафедри матеріалознавства та новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

#### **6. Відповідність тексту дисертації вимогам академічної доброчесності.**

Дисертаційна робота Годлевського М.А не має ознак порушення автором вимог академічної доброчесності. При використанні ідей та тверджень дисертантом вказані джерела інформації. В даній дисертаційній роботі не виявлено ознак академічного плагіату.

#### **7. Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.**

1. За своєю природою натрій гідроксид не може бути відновником, а отже численні згадки про використання його як відновника – не коректні. Доцільніше говорити, що утворення за високих рН сольових форм карбоксильних груп на поверхні графен оксиду, сприяє їх відновленню. Це також стосується відповідного висновка у роботі.

2. У тексті дисертації замість “Gr” зустрічається “Cr”, а саме на ст.5, 7, 8.,

3. У підписах до рисунків (напр. Рис. 1.9) зустрічається невдалий вираз «Дифракційні картини».

3. На графіку рис. 3.8. двічі вказано рН 10, в той час як у підписі панель (в) відповідає рН 12.

4. На с. 123 при описі спектральних властивостей є фраза «Зростання енергії фотонів вказує на збільшення коефіцієнта поглинання». Що автор має тут на увазі? Коефіцієнт поглинання є характеристикою речовини, а енергія фотонів визначається джерелом випромінювання.

5. На с. 132 вказано, що «Завершальною фазою синтезу була промивка одержаних матеріалів (дисперсних порошків) етанолом (іменований "медичним

спиртом") з послідувачим висушуванням за температури 80°C.» Промивка не призводить до зміни складу речовин, а отже не може бути стадією синтезу. Це стадія очистки, або пробопідготовки.

6. Чому для проведення електрохімічних досліджень вибрані матеріали, які відпалені саме при 200°C, і які конкретні особливості цих матеріалів сприяли їх вибору для досліджень?

7. За допомогою X-променевого структурного аналізу можна розрахувати розміри кристалітів та міжплощинну відстань, але не вказано яка інструментальна ширина лінії для мікроструктурного аналізу? Доцільно було б порівняти розміри одержаних структур з мікроскопічними методами аналізу.

## **8. Загальний висновок.**

Дисертаційна робота Годлевського Миколи Андрійовича на тему «Нанокompозити  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ /відновлений оксид графену: синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків та 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)). Подана дисертаційна робота є завершеною працею, в якій отримано нові обґрунтовані результати, що мають наукову новизну, теоретичне та практичне значення, а її автор Годлевський Микола Андрійович заслуговує на

присудження наукового ступеня доктора філософії (PhD) з галузі знань 10  
Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Опонент:

доктор хімічних наук, доцент,  
завідувач кафедри  
хімії та експертизи харчової продукції  
Чернівецького національного  
університету імені Юрія Федьковича



Юрій ХАЛАВКА

Підпис Халавки Ю.Б. засвідчую.

Учений секретар Чернівецького  
національного університету  
імені Юрія Федьковича, доцент, к.філол.н.



Наталія ЯКУБОВСЬКА