

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, доктор технічних наук, доцент,
доцент кафедри хімічних технологій та ресурсозбереження, Київського
національного університету технологій та дизайну (м. Київ)
Хоменка Володимира Григоровича
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.

На сьогоднішній день відбувається швидкий розвиток технологій, який впливає на всі сфери життя людини. Впровадження винаходів, інноваційних розробок у техніці є ще одним кроком до поліпшення та створення комфортних умов для життя людей. Науковий і технічний прогрес у сучасних умовах тісно пов'язаний із все ширшим використанням енергетичних ресурсів, зазвичай з використанням електричної енергії, що в свою чергу вимагає оптимізації процесів акумуляування, зберігання, трансформації та транспортування енергії. Однією з характерних ознак технічного прогресу на сучасному етапі та в найближчій перспективі є використання мобільних пристроїв майже в всіх сферах життєдіяльності людини, починаючи з промислового та сільськогосподарського обладнання і закінчуючи системами безпеки та широким спектром приладів у медицині. Використання мобільних пристроїв вимагає застосування у їхній конструкції автономних джерел енергії, як невід'ємної частини, яка забезпечує функціональність пристроїв в цілому. Електрохімічні конденсатори (суперконденсатори) можна успішно використовувати як ефективні автономні джерела енергії в мобільних пристроях. Для підвищення ефективності таких пристроїв ключову роль відіграють електроліт та матеріали для електродів. Основні вимоги, які ставляться до електродних матеріалів суперконденсаторів, включають: велике значення питомої площі для кращого контакту з електролітом, хімічну стійкість та високу електричну провідність. Для досягнення комбінації таких характеристик у нанорозмірних матеріалах важливими є умови та метод синтезу, які впливають не тільки на характеристики матеріалів, але й на питому ємність електрохімічних конденсаторів.

У даному дисертаційному дослідженні пропонується сумісний гідротермальний синтез, оскільки композити оксидів із структурою шпінелі та відновленого оксиду графену можуть бути отримані шляхом реакції розчинів солей перехідних металів з лужними або кислими розчинами. Цей метод цікавий тим, що при синтезі одночасно утворюються частинки шпінельного матеріалу та відновленого оксиду графену, що робить процес економічнішим у порівнянні з іншими методами та дозволяє отримати матеріал із наперед заданими властивостями, а також підвищити їх електрохімічні характеристики. Такі матеріали є затребуваними для розробки новітніх суперконденсаторів. Отже, дисертаційне дослідження Годлевського Миколи Андрійовича «Нанокompозити CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену: синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості» є безперечно актуальним.

Мета роботи: виявлення закономірностей впливу умов синтезу, зокрема величини рН реакційного середовища, на структурні параметри (розміри кристалітів, параметри кристалічної структури), та морфологічні характеристики (величина питомої площі поверхні, розподіл пор за розмірами) CuFe_2O_4 / відновлений оксид графену та їх вплив на питому ємність електродів на основі цих матеріалів в протонному лужному електроліті.

Наукова новизна отриманих результатів:

- у роботі вперше здійснено синтез нанокompозитів фериту міді/відновленого оксиду графену сумісним гідротермальним методом. Рівень рН регулювався за допомогою NaOH , що сприяло утворенню нанокompозитних частинок та відновленню оксиду графену;
- вперше здійснено комплексне дослідження взаємозв'язків між морфологією та магнітною мікроструктурою нанокompозитів фериту міді/відновленого оксиду графену;
- запропонована модель (на основі теорії часткового заряду Генрі) нуклеації фази фериту міді з розчину, що містяться гідрокомплекси міді та заліза, з використанням гідроксиду натрію як регулятора рівня рН реакційного середовища;
- проведений аналіз процесу відновлення оксиду графену водним розчином NaOH , а також якісно і кількісно оцінені взаємозв'язки між структурними параметрами та шириною забороненої зони частково відновленого оксиду графену за допомогою оптичної, раманівської спектроскопії та X-променевого аналізу.
- досліджено вплив присутності негативно заряджених частинок оксиду графену в реакційному середовищі на утворення частинок фериту міді, а також умови сумісного гідротермального синтезу на морфологічні та структурні характеристики фериту міді/відновленого оксиду графену.
- встановлено взаємозв'язок між морфологією матеріалу та його питомими ємнісними параметрами через аналіз вкладів електростатичного та фарадеївського механізмів накопичення заряду в загальну ємність.

Практичне значення.

Розроблені моделі та отримані експериментальні результати можуть бути використані для одержання нових матеріалів, а також для розробки та вдосконалення хімічних джерел струму.

Аналіз змісту дисертації.

Автору вдалося розробити логічну структуру дисертаційного дослідження, тісно пов'язану з темою, цілями, завданнями, об'єктом і предметом дослідження. Дисертація включає анотацію, чотири розділи з 26 підпунктами, висновки, список використаних джерел та додатки. Всі елементи роботи викладені у логічному і послідовному порядку. Мета, завдання, об'єкт і предмет дослідження чітко визначені. Наукова новизна, а також наукове й практичне значення отриманих результатів сформульовані зі зрозумілою точністю, із зазначенням їх апробації.

У *першому розділі* проведено узагальнення та аналіз існуючих схем накопичення електричного заряду в суперконденсаторах. Виконана класифікація методів синтезу оксидів із структурою шпінелі та систематизовані вимоги до матеріалів, що використовуються у якості електродів для електрохімічних конденсаторів. Описано оксид графену, його будову, структуру та методи отримання, а також проведений аналіз методів відновлення оксиду графену із зазначенням структурних, морфологічних та електрофізичних характеристик композитних матеріалів, які включають відновлений оксид графену.

У *другому розділі* детально описано методики, застосовані для структурного аналізу синтезованих матеріалів. Х-променеви структурний аналіз використовувався для визначення розміру областей когерентного розсіювання, що є критичним для оцінки кристалічності матеріалів. Раманівська спектроскопія застосована для аналізу структурних характеристик матеріалів із слабкою кристалічністю, забезпечуючи додаткові дані про внутрішню будову зразків. Метод низькотемпературної адсорбційної азотної порометрії використано для визначення морфології та розмірів пор, що дозволяє детально аналізувати пористу структуру матеріалів. Месбауерівська спектроскопія дозволила вивчити внутрішню структуру та взаємодії ядер в отриманих матеріалах. Циклічна вольтамперометрія була використана для визначення питомої ємності досліджуваних зразків. Загалом, всі застосовані методи взаємно доповнюють один одного та забезпечують високий рівень достовірності отриманих результатів.

У *третьому розділі* проведено аналіз структури оксиду графену та його відновлених форм. Синтез оксиду графену здійснено методом Тоура, використовуючи висококристалічний графіт як прекурсор. За цим методом отримано два зразки при різних рівнях рН: 2.2 (GO-2.2) та 5.5 (GO-5.5). Встановлено, що розмір частинок у зразка GO-5.5 значно більший, ніж у зразка GO-2.2. Раманівська спектроскопія, використана для структурного аналізу матеріалів, виявила відсутність дефектів у зразку GO-2.2, на відміну від зразка GO-5.5, де були ідентифіковані структурні дефекти. Відновлення оксиду графену проводилося гідротермальним методом при різних рівнях рН (8, 10, 12), що призвело до формування зразків rGO-8, rGO-10, rGO-12. Було встановлено, що зразки rGO-8 та rGO-10 містять дві фракції частинок, у той час як зразок rGO-12 складається з однієї фракції, частинки якої менші за розміром, ніж у зразків rGO-8 і rGO-10. Також розраховано кількість графенових листів у пакетах кожного зразка. Дослідження морфології методом низькотемпературної азотної порометрії виявило, що ізотерми адсорбції азоту для rGO-8, rGO-10 та

rGO-12 є комбінацією ізотерм II та IV типу за класифікацією IUPAC, свідчать про наявність мікропор та мезопор і складну ієрархічну структуру пор. Виявлено, що зростання рівня рН реакційного середовища сприяє збільшенню кількості мезопор та питомої площі поверхні матеріалів. Оптична спектроскопія у видимому діапазоні була використана для визначення ширин заборонених зон E1 та E2 оксиду.

У *четвертому розділі* дисертації досліджено процеси отримання матеріалів CuFe_2O_4 та $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{rGO}$ за допомогою гідротермального методу.

Структура зразків досліджувалась за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що зразок Cu-8-80 був аморфним, в той час як підвищення температури відпалу сприяло кристалізації, з кубічною фазою фериту міді при температурах 500°C та 600°C . Ступінь інверсії для зразків, відпалених до 400°C , визначити важко через низьку кристалічність, для зразків Cu-8-400, Cu-8-500 і Cu-8-600 ступінь інверсії знаходиться в межах від 0.8 до 0.95.

Зразки із включенням графену, такі як Cu-Gr-8-80, Cu-Gr-8-200, і Cu-Gr-8-300, мають слабо виражену кристалічність, яка збільшується з підвищенням температури відпалу. Для зразка Cu-Gr-8-600 ступінь оберненості варіюється від 0.80 до 0.83. На основі РФА відмічається різниця в розмірах кристалів між зразками з графеновою компонентою та без неї.

Месбауерівська спектроскопія була застосована для аналізу надтонкої структури та магнітного стану йонів заліза у зразках. Автор відзначив, що особливо важливою є зміна магнітних властивостей залежно від температури відпалу та присутності графену, що спостерігається в серіях зразків Cu-8 та Cu-10. Критичний розмір частинок кубічного фериту міді для зразків серії Cu-8 варіюється від 10 нм до 16 нм. Частилки зразків Cu-Gr-80 та Cu-Gr-8-300 знаходяться в парамагнітному стані, а частинки зразка Cu-Gr-8-400 перебувають у трьох станах одночасно: монодоменному, суперпарамагнітному та проміжному. Зокрема, переважна кількість частинок вихідного зразка Cu-10-80 перебуває у суперпарамагнітному стані. Збільшення температури відпалу призводить до зростання магнітного упорядкування частинок. Частилки зразків Cu-10-300 та Cu-10-400 перебувають у проміжному стані, тоді як частинки зразка Cu-10-600 — у суперпарамагнітному стані. Частилки зразків, що містять відновлений оксид графену, зокрема Cu-Gr-10-80 та Cu-Gr-10-200, також перебувають у суперпарамагнітному стані. Зразки Cu-Gr-10-500 та Cu-Gr-10-600 частково зберігають парамагнітні властивості, але також мають магнітовпорядковані компоненти. Ступінь інверсії для серії зразків Cu-Gr-10-500 та Cu-Gr-10-600 становить відповідно 0,55 та 0,39. У зразку Cu-Gr-12 приблизно третина йонів феруму знаходиться у суперпарамагнітному стані, а відсутність синглетної компоненти у месбауерівському спектрі вказує на наявність частинок різного розміру.

Результати дослідження адсорбційних характеристик зразків Cu-8, Cu-10 та Cu-12 свідчать, що ці матеріали мають мезопористу структуру. Питома площа поверхні матеріалів Cu-8, Cu-10 та Cu-12 зменшується зі збільшенням температури відпалу, що свідчить про вплив термічної обробки на пористість та морфологію зразків. Для Cu-8 спостерігається зменшення відносного вмісту мікропор та перерозподіл мезопор. Збільшення температури відпалу

призводить до зменшення відносного вмісту мезопор в зразках Cu-10 та Cu-12, особливо для пор розміром понад 6 нм. Всі зразки Cu-12 мають асиметричний розподіл пор.

Зразки Cu-Gr-8-300 та Cu-Gr-8-500 мають схожу морфологію, що характеризується термодинамічною стабільністю пористої структури. Найменша площа поверхні спостерігається у зразків серій Cu-Gr-10 та Cu-Gr-12, відпалених при температурі 500°C, тоді як найбільша — у вихідних зразках, що не піддавалися термічній обробці.

В роботі встановлено, що гідроліз солей купруму і феруму призводить до утворення гідрокомплексів. Контроль гідролізу солей значною мірою залежить від рівня рН реакційного середовища. Взаємодія гідрокомплексів $[\text{Fe(III)(OH)}_2(\text{OH}_2)_4]^+$ та $[\text{Cu(II)(OH)(OH}_2)_5]^+$ призводить до утворення оксомістків з групою OH, що формують двовимірні комплекси.

Дослідження електрохімічних властивостей, проведене методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) з використанням трьохелектродної комірки та 6М розчину КОН в якості електроліту. ЦВА криві мають чітко виражені піки окислення та відновлення, що вказує на псевдоємнісний тип накопичення заряду. Найбільше значення питомої ємності виявлено у зразка Cu-Gr-8-200 і становить 170 Ф/г, тоді як найменше у зразка Cu-10-200 — 30 Ф/г. Зростання швидкості сканування потенціалу призводить до значного падіння питомої ємності зразків. Встановлено, що наявність графенової компоненти сприяє збільшенню питомої ємності композитів.

Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.

Робота ґрунтується на теоретичних та експериментальних методах дослідження електродних матеріалів для суперконденсаторів. Для встановлення ефективності цих матеріалів застосовувалися такі методики, як рентгенівський аналіз, месбауерівська спектроскопія, оптична та раманівська спектроскопія, а також низькотемпературна адсорбційна порометрія. Достовірність висновків і практичних рекомендацій підтверджується даними, одержаними різними методами. При аналізі дисертаційної роботи не виявлено жодних висновків чи тверджень, що викликають сумніви.

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

Матеріали дисертації викладені в 9 публікаціях, які індексуються наукометричними базами Web of Science та/або Scopus та 3 публікації апробовані в міжнародних та всеукраїнських конференціях. Опубліковані матеріали дослідження достатньо повно відображають отримані результати.

Відповідність тексту дисертації вимогам академічної доброчесності.

Дисертаційна робота Годлевського М.А «Наноккомпозити CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену: синтез, структурно-морфологічні та електрохімічні властивості» не містить ознак порушення автором норм академічної доброчесності, наукової етики, а також академічного плагіату.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації.

Позитивно оцінюючи здобутки Годлевського Миколи Андрійовича, слід вказати на зауваження до оформлення роботи, а саме робота містить друкарські помилки та невдалі стилістичні звороти.

Під час розгляду роботи в рамках дискусії до Годлевського М. А. виникнули наступні запитання:

1. У першому розділі автор вичерпно описав оксид графену, його будову, структуру та методи одержання, а також виконав аналіз методів одержання. Однак не зрозуміло, які завдання здобувач ставить перед собою на основі аналізу літературних даних. На підставі чого ферит міді та композити фериту міді/rGO було обрано об'єктом дослідження?

2. У другому розділі детально описано методики, застосовані для структурного аналізу синтезованих матеріалів. На мою думку, бажано було б також навести опис методів синтезу та реактивів у цьому розділі. Крім того, слід замінити занадто деталізований опис синтезу матеріалів у третьому та четвертому розділах схемами отримання матеріалів.

3. На мій погляд, термін "побудови Таука" зазвичай не використовується в науковій літературі. Можливо, краще замінити цей термін на "графік Тауца", який використовується у стандартній методиці аналізу спектрів поглинання напівпровідникових матеріалів для визначення ширини забороненої зони.

4. Для зразка Cu-Gr8-600 ступінь інверсності становив $\delta=0,80-0,83$. Проте автор зазначив, що для інших зразків системи Cu-Gr-8 обчислення ступеня інверсії є проблематичним або неможливим (стор. 140). На чому ґрунтується цей висновок?

5. Який вплив має розмір частинок і ступінь інверсії структури на магнітні властивості матеріалів CuFe_2O_4 та CuFe_2O_4 /відновлений оксид графену? Які ще фактори, окрім рН, можуть впливати на структурні властивості оксиду графену?

6. У роботі стверджується, що утворення нанокompозитів системи зразків Cu-Gr призводить до систематичного зростання значень питомої площі поверхні матеріалу (стор. 181). Яким чином може впливати неоднорідність розмірів та кількість шарів графену в різних фракціях зразків Cu-Gr на значення питомої площі поверхні та розподіл пор за розмірами?

7. Як впливає взаємодія між графеновою складовою та феритом міді на зміни ізотерм адсорбції та структурних характеристик композитних матеріалів, і чому термічна обробка не призводить до перерозподілу пор, але спричиняє рівномірне зменшення відносного вмісту всіх типів пор?

8. Яким чином збільшення питомої площі поверхні та зміна фрактальної розмірності мікропор і мезопор у зразках фериту міді та композитів фериту міді/відновленого оксиду графену при різних рівнях рН впливають на функціональні властивості матеріалу?

9. Які структурні характеристики забезпечують максимальну питому смність зразка фериту міді/відновленого оксиду графену, одержаного саме при рН=8?

10. Чому дослідження смнісних властивостей нанодисперсного фериту міді та композитів фериту міді/відновленого оксиду графену проведено виключно за допомогою циклічної вольтамперометрії? Такі методи, як гальваностатичне циклування та імпедансна спектроскопія, безумовно, могли б доповнити розуміння електрохімічних властивостей одержаних матеріалів.

Загальний висновок.

Дисертаційна робота Годлевського Миколи Андрійовича на тему «Нанокompозити CuFe_2O_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). Дисертаційна робота є завершеною науковою працею, яка містить 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.

Офіційний опонент:

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



Володимир ХОМЕНКО

Підпис д.т.н., доцента Хоменка В. Г. засвідчую.
Начальник відділу кадрів
Київського національного університету
технологій та дизайну



Катерина РЖАКСІНСЬКА

07.05.2024 р.