

Голові спеціалізованої вченої ради
ДФ 20 051.140
Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Ільницькому Роману
Васильовичу
(76018, м. Івано-Франківськ,
вул. Шевченка, 57)

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри фізики та астрономії
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Яблонь Любові Степанівни
на дисертаційну роботу **Колковської Галини Миколаївни**
«Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок
(La,Sr)MnO₃ зі структурою перовськіту», подану на здобуття ступеня доктора
філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю
105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми

У сучасних умовах глобальної енергетики особливе місце займають технології накопичення та зберігання енергії. Одним із найперспективніших типів пристроїв накопичення енергії є суперконденсатори, завдяки високій питомій потужності, довговічності та здатності до швидкого заряджання/розряджання. Проте їх обмежена питома енергія залишається вагомим викликом, що потребує пошуку нових електродних матеріалів з покращеними електрохімічними характеристиками.

Серед широкого кола матеріалів значну увагу привертають манганіти з перовськітною структурою, зокрема на основі (La,Sr)MnO₃, які завдяки своїм редокс-властивостям, змінній валентності Mn та унікальній кристалічній структурі можуть виступати як ефективні електродні матеріали для конденсаторів, зокрема гібридних електрохімічних конденсаторів (ГЕК). Особливу роль відіграють наноструктуровані форми таких матеріалів, де контроль над морфологією, розміром частинок, пористістю та поверхневою активністю може суттєво покращити їх електрохімічну поведінку. На сьогодні недостатньо вивченим залишається вплив технологічних параметрів синтезу (особливо таких, як рН середовища, метод синтезу, температурні умови та часткове заміщення) на формування фізико-хімічних характеристик (La,Sr)MnO₃ і, відповідно, на ефективність їх застосування в електродах гібридних суперконденсаторів. Саме цей напрям і став предметом дослідження в даній дисертації.

Таким чином, дисертаційна робота є актуальною, оскільки: відповідає світовим тенденціям розвитку екологічно безпечних та вискоефективних енергетичних систем, спрямована на розв'язання одного з ключових завдань сучасного матеріалознавства — створення наноструктурованих електродів із

заданими функціональними характеристиками, орієнтована як на фундаментальні аспекти синтезу й структуроутворення, так і на практичне застосування отриманих матеріалів.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у комплексному вивченні впливу умов синтезу наноструктурованих перовськітних матеріалів $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ на їх структурні, морфологічні та електрохімічні властивості, що визначають ефективність використання цих матеріалів у складі електродів гібридних електрохімічних конденсаторів.

Основними науковими результатами, що мають новизну, є:

1. Вперше системно досліджено вплив рН середовища під час золь-гель синтезу LaMnO_3 на розміри наночастинок, ступінь агломерації та морфологічну структуру отриманих матеріалів. Показано, що при рН 9 формуються найменші частинки (15–25 нм) з високорозвиненою коралоподібною поверхнею, що безпосередньо впливає на покращення питомої ємності.

2. Проведено порівняння ефективності двох методів синтезу — традиційного золь-гель методу та модифікованого методу Печіні, з акцентом на їх здатність формувати матеріали зі стабільною перовськітною структурою тригональної сингонії (просторова група $R3m$) та оптимальними розмірами когерентного розсіювання (15–30 нм).

3. Уперше визначено вплив заміщення іонів La^{3+} на Sr^{2+} у перовськітній структурі на морфологію, фазовий склад та електрохімічну активність. Встановлено, що заміщення призводить до зростання питомої площі поверхні, зменшення розміру частинок та підвищення електропровідності завдяки змішаній валентності $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

4. Одержано нові дані про пористу структуру активованих вуглецевих матеріалів, які застосовувалися як катоди в гібридних комірках. Встановлено, що при температурі активації 900 °С матеріал має максимально розвинену мікро- та мезопористу структуру з питомою площею поверхні до 1300 м²/г, що забезпечує оптимальні умови для формування подвійного електричного шару.

5. Запропоновано ефективні конфігурації асиметричних гібридних електрохімічних комірок з анодами на основі $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ і катодами з активованого вуглецю. Вперше встановлено, що комірки з використанням Sr-заміщених перовськітів демонструють вищі значення питомої ємності (до 165 Ф/г), підвищену циклічну стабільність та кращі транспортні властивості, що свідчить про потенціал таких систем для промислового застосування.

6. Розширено уявлення про електрохімічні механізми накопичення заряду в перовськітних матеріалах — показано, що провідна роль належить редокс-реакціям на Mn-центрах, які активуються завдяки змішаній валентності $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$.

Таким чином, дисертаційна робота істотно доповнює наявні уявлення про фізико-хімічні властивості манганітів зі структурою перовськіту, розширює теоретичні основи їх синтезу та пропонує нові практичні рішення для підвищення ефективності електрохімічних систем накопичення енергії.

Практичне значення

Результати дисертації можуть бути використані у розробці нових високопродуктивних електродних матеріалів для систем накопичення енергії. Отримані матеріали демонструють високу питому ємність, стабільну роботу під

час численних циклів заряджання та розряджання, тому добре підходять для використання в реальних умовах експлуатації. Запропоновані методики синтезу можуть бути застосовані для промислових потреб.

Основний зміст дисертації

Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, кожен із яких логічно та послідовно розкриває етапи дослідження — від постановки наукової проблеми до практичного застосування отриманих матеріалів у складі електродів електрохімічних конденсаторів та висновків.

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету дослідження, основні наукові завдання, а також окреслено наукову новизну та практичну значущість роботи. Визначено, що основна мета дисертації полягає у з'ясуванні впливу умов синтезу наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ на їхню структуру, морфологію та електрохімічні властивості, які визначають ефективність накопичення заряду в гібридних електрохімічних конденсаторах.

У першому розділі подано огляд сучасного стану досліджень у сфері перовськітних матеріалів і їх застосування в електрохімічних системах. Проаналізовано особливості кристалічної структури оксидів з формулою ABO_3 , механізми їх електропровідності, а також наводиться порівняльна характеристика методів синтезу та видів вуглецевих матеріалів, які використовуються у складі гібридних комірок. Значну увагу приділено формуванню критеріїв до вибору ефективних електродних матеріалів.

Другий розділ присвячено методам фізико-хімічного аналізу наночастинок LaMnO_3 і $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ та основним підходам щодо їх отримання. Розглянуто особливості золь-гель методу автогоріння та модифікованого методу Печіні, які використовувалися для одержання зразків. Використано X-променевий структурний аналіз для вивчення фазового складу та структури, розрахунку параметрів ґратки та розмірів областей когерентного розсіювання. Морфологію та розмір частинок вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії (SEM), а для аналізу пористості застосовано методику низькотемпературної порометрії (BET).

У третьому розділі подано експериментальні результати синтезу та характеристики наночастинок LaMnO_3 , отриманих при різних значеннях pH (2, 7, 9). Встановлено, що середовище синтезу істотно впливає на розмір та морфологію частинок. Доведено, що у лужному середовищі (pH 9) утворюються найменші частинки з найбільш розвиненою поверхневою структурою, що сприяє покращенню електрохімічної активності. Також у цьому розділі подано експериментальні результати синтезу та характеристики частково заміщених Sr наночастинок $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$. Порівняльний аналіз методів Печіні та золь-гель отримання наночастинок LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ дозволив визначити переваги першого щодо зменшення агломерації, збільшення питомої поверхні та кращої однорідності структури. Також у цьому розділі представлено результати синтезу та активації вуглецевих матеріалів. Показано, що температура активації 900 °C забезпечує оптимальну мікро- і мезопористу структуру з максимальною питомою поверхнею до 1300 м²/г — критичний параметр для катодів у ГЕК.

Четвертий розділ містить результати електрохімічних досліджень — циклічної вольтамперометрії, гальваностатичного заряду/розряду та імпедансної спектроскопії. Встановлено, що зразки LaMnO_3 , синтезовані методом Печіні при

pH 9, демонструють найкращі значення питомої ємності (до 85 Ф/г у КОН). Особливо перспективними виявилися Sr-заміщені зразки ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$), для яких значення ємності становить до 118 Ф/г, а в складі ГЕК — до 165 Ф/г.

Загалом, зміст дисертації відзначається послідовністю, логічною побудовою та глибоким аналізом результатів. Висновки базуються на чітко поданих експериментальних даних, які обґрунтовано з урахуванням сучасних теоретичних підходів.

Повнота викладу результатів у наукових і фахових виданнях

Основні положення, висновки та експериментальні результати дослідження Колковська Г.М. достатньо широко представила у 16 працях, зокрема: 4 наукові статті у фахових виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus, та 12 міжнародних і всеукраїнських конференцій, що відповідає вимогам до дисертацій доктора філософії. Це свідчить про належне представлення та апробацію результатів у науковому середовищі.

Відсутність текстових запозичень і порушень академічної доброчесності.

Згідно з проведеною перевіркою, у дисертації не виявлено ознак плагіату або недоброчесного запозичення текстів. Робота відповідає критеріям академічної етики та нормам наукового цитування.

Зауваження до змісту та оформлення дисертації

У процесі ознайомлення з дисертаційною роботою виникли окремі зауваження та питання, що є природними для наукового дослідження подібного рівня. Зокрема:

1. У третьому розділі дисертації зазначено, що враховано апаратну функцію при розрахунку розміру ОКР методом Шеррера і Рітвельда. Яким саме чином враховувалась апаратна функція? Чи проводилось калібрування на стандартному зразку, і який саме прилад був використаний?

2. У третьому розділі дисертації наведено дані, отримані методом СЕМ та низькотемпературної порометрії для зразків LaMnO_3 при різних значеннях pH, проте не проведено більш чіткої кореляції між розміром пор, отриманих цими методами.

3. У четвертому розділі дисертації подано результати електрохімічних досліджень і вказано досягнуті максимальні значення питомої ємності ГЕК (наприклад, 165 Ф/г для зразка $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, отриманого методом Печіні). Однак, бракує прямого порівняння з аналогічними даними, наведеними в літературі. Тобто, як отримані результати співвідносяться з аналогічними системами з літератури?

4. У роботі зустрічаються деякі неточності щодо використаної термінології. Наприклад, допускається різне написання слів йони – іони (с.169), ґратка – гратка (с.111, с.114, 117, 118). Необхідно дотримуватися одноманітності у використанні наукової термінології згідно з українськими стандартами.

5. У тексті дисертації подекуди спостерігається використання різних розділових знаків між цілою та дробовою частинами чисел: застосовуються як

крапки, так і коми. Допущено орфографічні та технічні помилки, наприклад: «можна ставверджувати» (стор. 102), «повиннен бути» (стор. 160) тощо.

Зазначені зауваження мають уточнювальний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи. Вони не зменшують ні її наукової новизни, ні прикладної цінності отриманих результатів. Представлена дисертація є самостійним, завершеним дослідженням, виконаним на високому науковому рівні. В роботі успішно реалізовано поставлену мету, розв'язано визначені завдання та отримано нові, достовірні й науково обґрунтовані результати, що мають суттєве значення для розвитку ефективних і довговічних електродних матеріалів, призначених для застосування у пристроях накопичення й зберігання енергії.

Висновок про дисертацію

Вважаю, що дисертаційна робота Колковської Г.М. «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту» є самостійним і завершеним науковим дослідженням, що має значну теоретичну та практичну цінність. Робота містить нові науково обґрунтовані результати, які розширюють уявлення про можливості перовськітних матеріалів у сфері енергетики. Дисертація повністю відповідає вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії КМУ» від 12.01.2022 № 44 (зі змінами) та вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами), а її авторка заслуговує на присудження ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук, професор,
професор кафедри фізики та астрономії
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника

Любов ЯБЛОНЬ