

Голові разової спеціалізованої
вченої ради ДФ 20 051.140
Прикарпатського національного університету
імені Василя Стефаника
доктору фізико-математичних наук,
професору Ільницькому Роману Васильовичу

РЕЦЕНЗІЯ

доктора фізико-математичних наук, професора,
професора кафедри комп'ютерної інженерії та електроніки
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника
Мандзюка Володимира Ігоровича
на дисертацію **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

Останнім часом гібридні суперконденсатори, які використовують переваги електродів як ємнісного, так і акумуляторного типу, привернули значну увагу як пристрої живлення нового покоління для портативної електроніки та електромобілів. У даних пристроях досягається продуктивність, яка є порівнянною з продуктивністю літій-іонних батарей з точки зору густини енергії та суперконденсаторів з точки зору густини потужності і тривалості циклювання. Такої поведінки вдається досягти шляхом синтезу композитних матеріалів, в яких накопичення ємності забезпечується подвійним електричним шаром на межі розділу електрод-електроліт та окисно-відновними реакціями в об'ємі матеріалу, або шляхом виготовлення асиметричних пристроїв, що поєднують один електрод батарейного типу з ємнісним або псевдоємнісним електродом.

Особливу зацікавленість у зазначеному ракурсі представляють матеріали зі структурою перовськіту ABO₃, властивості яких в значній мірі залежать від вибору катіонів в А і В позиціях. Структурна переналаштовуваність перовськіту пропонує широкий діапазон заміщення складових катіонів з урахуванням фактора толерантності Гольдшмідта, що дозволяє досягти утворення бажаного складу. Зокрема, манганіти лантану LaMnO₃ активно досліджуються як потенційні кандидати для електродів електрохімічних суперконденсаторів завдяки їх високій електронно-йонній провідності,

значення якої можна підвищити за рахунок часткового заміщення йонів лантану йонами стронцію. У зв'язку з цим дослідження структурних і морфологічних властивостей матеріалів зі структурою перовськіту (LaMnO_3 і $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) та їх вплив на електрохімічні параметри гібридних суперконденсаторів є актуальним науковим завданням, на вирішення якого спрямована дана дисертаційна робота.

Наукова новизна отриманих результатів

У роботі досліджено вплив рівня pH реакційного середовища на структурно-морфологічні параметри манганітів лантану, синтезованих золь-гель методом, та встановлено, що зростання pH середовища до 9 призводить до утворення коралоподібної структури, сформованої із частинок розміром 40-60 нм та дрібнішими агломерованими частинками розміром 15-25 нм з підвищеною питомою поверхнею.

Використання методу Печіні для синтезу матеріалів зі структурою перовськіту дає можливість отримати зразки із меншими розмірами частинок, більшою питомою поверхнею та нижчим ступенем агломерації, що позитивно впливає на питомі ємнісні параметри гібридних електрохімічних конденсаторів, сформованих на їх основі.

Запропоновано прототип гібридного електрохімічного конденсатора на основі $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ як аноду, нанопористого вуглецю як катоду та водного електроліту на основі KOH , максимальна питома ємність якого становить 165 Ф/г, що вказує на перспективність його використання в галузі енергозберігаючих технологій.

Практичне значення отриманих результатів

Наукові результати, отримані в роботі Колковської Г.М., можуть бути успішно використані при синтезі як чистих, так і заміщених LaMnO_3 матеріалів зі структурою перовськіту та знайти подальше використання як електродні матеріали гібридних електрохімічних конденсаторів, що володіють покращеними енергоємнісними параметрами, підвищеною циклічністю та меншою вартістю, а також застосовуватися у подальших наукових дослідженнях та навчанні студентів за відповідними спеціальностями.

Основний зміст

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

У першому розділі дисертації описано особливості структури перовськітних матеріалів та основні сфери їх застосування. Особливий акцент робиться на перспективності застосування сполук зі структурою перовськіту як

електродних матеріалів для електрохімічних конденсаторів. Проаналізовано види вуглецевих матеріалів і їх використання у гібридних суперконденсаторах та вплив типу електроліту на електрохімічні властивості електродних матеріалів. Детальну увагу зосереджено на основних методах отримання матеріалів зі структурою перовськіту, зроблено висновок щодо доцільності вдосконалення золь-гель методу, що дозволить отримати наночастинки з оптимальними характеристиками для використання в сучасних технологіях, де важливі електрохімічні властивості.

У другому розділі описано методiku синтезу матеріалів зі структурою перовськіту золь-гель методом та його модифікованою формою – методом Печіні. Розглядаються експериментальні методи, які використані для дослідження характеристик отриманих матеріалів: X-променева дифрактометрія, скануюча електронна мікроскопія, адсорбційна порометрія, циклічна вольтамперометрія, метод гальваностатичного заряду-розряду та імпедансна спектроскопія.

У третьому розділі дисертації описано способи синтезу наночастинок LaMnO_3 і $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ з використанням золь-гель методу та методу Печіні при різних значеннях pH середовища, а також нанопористих вуглецевих матеріалів за допомогою термохімічної активації рослинної сировини.

За допомогою методу X-променевої дифрактометрії встановлено, що однофазна структура матеріалів зі структурою перовськіту досягається при температурі відпалу 800°C не залежно від рівня pH реакційного середовища.

За даними скануючої електронної мікроскопії зміна pH середовища призводить до отримання матеріалів, що володіють різним ступенем агломерації частинок та розміром.

За результатами низькотемпературної порометрії встановлено, що матеріали зі структурою перовськіту характеризуються мезопористою структурою, питома площа поверхні яких зростає при збільшенні рівня pH реакційного середовища.

Використання методу Печіні, порівняно із золь-гель методом, дає можливість отримати матеріал, що володіє меншими розмірами частинок з більш однорідною, гладкою та розвиненішою поверхнею.

Заміщення йонів лантану на йони стронцію у вихідному матеріалі LaMnO_3 призводить до утворення зі структурою перовськіту, що володіє тригональною структурою із просторовою групою $R3m$ (160) та розмірами областей когерентного розсіяння 20 нм (золь-гель метод) та 16 нм (метод Печіні) за температури відпалу 800°C .

Також описано технологію отримання нанопористих вуглецевих матеріалів з використанням KOH як активуючого агенту за різних температур термічної активації. З'ясовано, що отримані матеріали характеризуються

розвиненою мікро- і мезопористою структурою, загальна питома поверхня якої зростає від 396 м²/г (температура активації 600°C) до 1236 м²/г (температура активації 900°C), що робить їх привабливими кандидатами на роль катодних матеріалів в гібридних електрохімічних конденсаторах.

У четвертому розділі досліджено електрохімічну поведінку досліджуваних матеріалів у лужному (KOH) та нейтральному (Li₂SO₄) електролітах та розраховано їх питому ємність.

З'ясовано, що накопичення ємності в електрохімічних системах на основі матеріалів зі структурою перовськіту відбувається в основному за рахунок перебігу окисно-відновних реакцій в структурі електродного матеріалу (циклічної зміни ступенів окислення-відновлення мангану $Mn^{3+} \leftrightarrow Mn^{4+}$ та $Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+}$), а для систем на основі нанопористого вуглецю – за рахунок ємності подвійного електричного шару, утвореного на межі розділу електрод-електроліт.

Проведено тестування чистих і стронцій-заміщених манганітів лантану та нанопористих вуглецевих матеріалів на можливість їх використання як електродних матеріалів для електрохімічних суперконденсаторів. Встановлено, що максимальною питомою ємністю 165 Ф/г при швидкості сканування 1 мВ/с володіє гібридний електрохімічний конденсатор з анодом на основі La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃, отриманим методом Печіні при температурі відпалу 800°C і рівні *pH* = 9, та катодом на основі нанопористого вуглецевого матеріалу, отриманого термохімічною активацією за температури 900°C, у 3М KOH електроліті.

Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових і фахових виданнях

Основні наукові положення дисертації, висновки та рекомендації Колковська Г.М. у повній мірі представила в 16-ти працях, а саме: 4-х наукових статтях у фахових журналах, які індексуються наукометричними базами Scopus та/або Web of Science, та у 12-ти тезах доповідей на Міжнародних та Всеукраїнських науково-практичних 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.

Дані про відсутність текстових запозичень та порушення академічної доброчесності

Аналіз тексту дисертації та публікацій авторки за темою дисертації свідчить про відсутність ознак порушення авторкою вимог академічної доброчесності. Дисертаційна робота і публікації авторки містять посилання на

джерела інформації у випадку використання ідей, тверджень та інших відомостей, авторкою надано достовірну інформацію щодо результатів наукової діяльності, застосованих методик досліджень і джерел інформації. У дисертаційній роботі Колковської Г.М. немає ознак академічного плагіату.

Зауваження до змісту та оформлення дисертації.

1. Доцільно було б дослідити електропровідні властивості манганітів лантану, наприклад методом імпедансної спектроскопії, оскільки авторка у своїй роботі зазначає про високу електропровідність таких матеріалів, проте не наводить дані щодо їх числового значення.

2. Не зовсім зрозуміло, чому для обчислення середнього діаметра частинок LaMnO_3 за формулою (3.2) було використано значення питомої поверхні, розрахованої методом BET, а не методом ВЈН, за допомогою якого авторка оцінювала розподіл об'єму пор і їх поверхні за розмірами (рис. 3.6 і 3.7) та залежність об'єму і площі поверхні пор від їх радіуса (рис. 3.8), якщо отримані матеріали володіють мезопористою структурою.

3. При дослідженні пористої структури активованих вуглецевих матеріалів методом низькотемпературної порометрії недоцільно було наводити у табл. 3.5 дані щодо визначення розміру мікропор методом Ленгмюра, який описує мономолекулярну адсорбцію, якщо ізотерма адсорбції для даних зразків відноситься до 2 типу за класифікацією IUPAC і описує полімолекулярну адсорбцію. Крім того, наведені значення не використовуються авторкою для подальшого порівняльного аналізу із даними, отриманими методом BET чи DFT.

4. При отриманні стронцій-заміщених манганітів лантану не повністю обґрунтованим є використання ступеня заміщення стронцію $x = 0,3$ та вибір pH середовища, рівний 9.

5. На стор. 108 у підписі до рис. 3.8, б зазначено залежність площі поверхні пор від їх радіуса, тоді як у підписі до осі Y – об'єм пор. На стор. 158 авторка посилається на результати циклічної вольтамперометрії, подані на рис. 4.19, тоді як на цьому рисунку представлені графічні залежності, отримані методом гальваностатичного заряду-розряду.

6. У роботі зустрічаються певні неточності, а саме – невдалі словосполучення: *широке потенційне вікно* замість *широке вікно потенціалів* (стор. 47); *ємність є постійною з потенціалом* замість *ємність є сталою при зміні потенціалу* (стор. 87), *подвійно-шарового матеріалу* замість *матеріалу*, *ємність якого забезпечується ПЕШ* (стор. 88); має місце використання подвійної термінології – поліетерифікація та поліестерифікація, X-променеві дифрактограми та рентгенівські дифрактограми, відновлення та редукція, наявні пунктуаційні та граматичні помилки.

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 матеріалів із наперед заданими властивостями, що робить їх потенційними кандидатами для використання у пристроях накопичення електричної енергії.

Висновок про дисертацію

Вважаю, що дисертація Колковської Г.М. «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту» за актуальністю теми, обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінністю отриманих результатів і висновків, формою викладу є оригінальним авторським дослідженням, яке повністю відповідає Вимогам до оформлення дисертації, затвердженими наказом МОН України від 12.01.2017 № 40 (зі змінами) та «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, а її автор 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 комп'ютерної
інженерії та електроніки

Прикарпатського національного
університету імені Василя Стефаника

Володимир МАНДЗЮК