

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)

ВІДГУК

офіційного опонента, доктора технічних наук, старшого дослідника,
завідувача кафедри прикладної фізики і наноматеріалознавства Національного
Університету «Львівська політехніка» (м. Львів)

Івацишина Федора Олеговича

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. Сучасний розвиток енергетичних технологій вимагає нових функціональних матеріалів з високими електрохімічними характеристиками. Перспективними в цьому напрямку є перовськіти, зокрема на основі LaMnO₃, завдяки їх екологічній безпечності, доступності та структурній гнучкості. Часткове заміщення La³⁺ іонами Sr²⁺ дозволяє змінювати електропровідність матеріалу за рахунок регуляції співвідношення Mn³⁺/Mn⁴⁺. Це забезпечує високу ефективність переносу заряду, що критично важливо для використання у гібридних електрохімічних конденсаторах (ГЕК). Поєднання перовськітних та вуглецевих матеріалів дозволяє створити електроди з оптимальними характеристиками — високою питомою ємністю та стабільністю при циклічному навантаженні. Вуглецеві компоненти підвищують електропровідність і забезпечують механічну стабільність системи. Крім того, обидва види матеріалів є екологічно безпечними й придатними до широкого використання. Дослідження морфологічних особливостей та електрохімічних властивостей (La,Sr)MnO₃ має важливе значення для оптимізації їх роботи в ГЕК. Актуальність також зумовлена необхідністю покращення довговічності й енергетичної ефективності таких систем. Тому вивчення властивостей цих матеріалів є важливим кроком на шляху до створення новітніх пристроїв зберігання енергії.

Отже, дисертаційне дослідження Колковської Галини Миколаївни «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок (La,Sr)MnO₃ зі структурою перовськіту» є безперечно актуальним.

Наукова новизна отриманих результатів:

— Вперше встановлено зв'язок між рН середовища золь-гель синтезу та формуванням наноструктур LaMnO₃, зокрема виявлено, що лужне середовище

(рН 9) сприяє утворенню коралоподібної мікроструктури з двома домінантними фракціями частинок (40–60 нм та 15–25 нм), що забезпечує зростання питомої поверхні та поліпшення електрохімічних характеристик матеріалу.

– Показано, що використання методу Печіні для синтезу наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ приводить до формування більш однорідної фази з меншими розмірами частинок та менш вираженою агломерацією, що у порівнянні із золь-гель методом забезпечує покращення морфологічних характеристик і зростання електрохімічної активності.

– Електрохімічне тестування наночастинок LaMnO_3 і $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ в різних водних електролітах (KOH і Li_2SO_4) вперше продемонструвало вищі показники питомої ємності для зразків, отриманих методом Печіні, що пов'язано зі зменшенням розміру частинок, однорідною морфологією та більшою площею поверхні, що, у свою чергу, сприяє ефективнішому переносу заряду та підвищеній доступності активних центрів для електрохімічних реакцій.

– Реалізовано створення функціональних гібридних суперконденсаторів, у яких анодна фаза на основі $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ поєднана з пористим вуглецевим катодом. Досягнута максимальна питома ємність (165 Ф/г) вказує на високу ефективність запропонованого матеріалу в системах зберігання енергії.

– Доведено, що часткове заміщення La^{3+} на Sr^{2+} в кристалічній ґратці LaMnO_3 викликає утворення змішаного валентного стану $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ і активує механізм подвійного обміну, що підсилює електропровідність і сприяє зростанню ємнісних характеристик матеріалу.

Практичне значення. Результати дисертації можуть бути основою для подальших наукових досліджень та розробки нових електродних матеріалів на основі заміщених перовськітних матеріалів, задля збільшення електрохімічних показників пристроїв накопичення та зберігання енергії. Результати дисертації можуть мати важливий внесок у розвиток нових енергоефективних технологій, знизити вартість та підвищити ефективність пристроїв накопичення та зберігання енергії.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради. За змістом дисертація Колковської Галини Миколаївни «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту» представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Аналіз змісту дисертації.

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел, який містить 199 найменувань, та додатків. Обсяг дисертації 198 сторінок, в тому числі 103 рисунки і 10 таблиць. Всі елементи роботи викладені у логічному та 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. Матеріали дисертації опубліковані в 4 наукових статтях у фахових виданнях, які індексуються наукометричною базою Scopus, та оприлюднені на 12 міжнародних і всеукраїнських конференціях. Значна кількість цікавих експериментальних результатів, які в дисертаційній роботі систематизовані та проаналізовані на

сучасному рівні, їх продумана інтерпретація свідчать про достатньо високу професійну кваліфікацію автора.

У *першому розділі* дисертації проведено огляд літератури щодо структури, властивостей та застосування перовськітних матеріалів. Розглянуто критерії їх ефективного використання в електродах електрохімічних конденсаторів. Також проаналізовано вуглецеві матеріали та їхню взаємодію з оксидами в гібридних системах. Окремо описано методи синтезу перовськітів, їхні переваги та недоліки.

У *другому розділі* описано золь-гель метод з автогорінням і його модифікацію (метод Печіні) для синтезу перовськітних матеріалів $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$. Наведено методи досліджень: X-променевий структурний аналіз для визначення фазового складу та структури, метод СЕМ — для оцінки морфології, метод низькотемпературної порометрії — для аналізу пористості й питомої площі поверхні. Розглянуто процеси на межі електрод/електроліт та досліджено взаємодію оксидних і вуглецевих матеріалів у гібридних конденсаторах.

У *третьому розділі* подано результати досліджень структури, морфології та поверхні перовськітних і вуглецевих матеріалів. Описано синтез зразків LaMnO_3 і $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ золь-гель та методом Печіні. Встановлено, що відпал при 800°C забезпечує однофазну перовськітну структуру з тригональною сингонією. Проведено аналіз морфології зразків, синтезованих при різних значеннях рН, і визначено розміри частинок та характер агломерації. Найбільшу питому поверхню ($60 \text{ м}^2/\text{г}$) показали зразки, отримані методом Печіні. Також досліджено вплив Sr-допування на структуру та морфологію. Описано синтез вуглецевих матеріалів і вплив температури активації: при 900°C отримано матеріал з великою питомою площею поверхні ($1236 \text{ м}^2/\text{г}$), що є оптимальним для електродів ГЕК.

У *четвертому розділі* проаналізовано електрохімічні властивості перовськітних матеріалів (LaMnO_3 , $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) та асиметричних гібридних конденсаторів на їх основі з вуглецевими матеріалами. Встановлено, що LaMnO_3 , синтезований у лужному середовищі (рН 9), має найвищу питому ємність серед інших варіантів (53 Ф/г). Метод Печіні забезпечує кращі електрохімічні характеристики порівняно зі золь-гель. З'ясовано, що лужний електроліт КОН підвищує ємність LaMnO_3 до 85 Ф/г . Створені гібридні комірки з активованим вуглецем (катод) та LaMnO_3 (анод) показали хорошу ємність, стабільність і потужність. Також досліджено Sr-заміщені зразки, які мають ще вищу питому ємність — до 165 Ф/г у гібридних комірках, що перевищує результати незаміщених матеріалів. Це свідчить про перспективність використання таких систем для зберігання енергії.

Сформульовані в дисертації наукові положення, висновки та узагальнення ґрунтуються на великому обсязі експериментального матеріалу. Висновки щодо роботи загалом відповідають поставленій меті та змісту дисертації. Результати дисертаційної роботи відповідають змісту статей, опублікованих у фахових журналах.

Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною. У той же час є деякі зауваження і побажання:

1. У роботі зустрічаються деякі неточності щодо використаної термінології («йони»-«іони» тощо), присутні дрібні неточності та описки.
2. У роботі використано два підходи (золь-гель і метод Печіні), однак не подано чіткого пояснення, чому саме ці методи обрано і не розглянуто інші сучасні підходи до отримання перовськітів (наприклад, гідротермальний або мікрохвильовий синтез). З якою метою було обрано саме ці методи синтезу?
3. У роботі згадується підвищення електропровідності внаслідок зміни співвідношення Mn^{3+}/Mn^{4+} , однак не подано експериментальних залежностей провідності від температури, яка дозволила б уточнити механізм переносу заряду. Відсутність температурного аналізу провідності (наприклад, через імпедансну спектроскопію) ускладнює інтерпретацію впливу структури на електричні властивості матеріалів.
4. У розділі 4.2 дисертації проведено електрохімічні дослідження АВ/електроліт. В якості досліджуваного електроліту використано 3 M Li_2SO_4 . Доцільно було б навести питомі ємнісні характеристики матеріалу у водному розчині гідроксиду калію, оскільки значна частина анодних матеріалів на основі перовськітів досліджена саме в цьому електроліті.
5. У четвертому розділі представлено питомі ємнісні характеристики отриманих матеріалів. Проте для кращого порівняння варто було б представити об'ємну ємність зразків.
6. У роботі основний акцент приділено питомим ємнісним характеристикам синтезованих матеріалів, які визначаються за допомогою циклічної вольтамперометрії та циклів заряджання/розряджання дослідних комірок. Однак не наводяться значення кулонівської ефективності. Цей параметр можна оцінити за представленим графічним матеріалом, однак було б корисно навести його значення і в таблицях поряд із питомими ємнісними показниками. Також було б доцільно проаналізувати його поведінку для синтезованих матеріалів, що доповнило б загальні висновки.

Однак, зазначені зауваження та недоліки не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи і не мають відношення до висновків та наукових положень, що становлять наукову новизну отриманих результатів.

Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам

Аналізуючи дисертаційне дослідження Колковської Г.М. «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок $(La,Sr)MnO_3$ зі структурою перовськіту» можна стверджувати, що робота є комплексною, завершеною, має як наукове, так і практичне значення. Основні результати дослідження достатньо висвітлені у наукових працях. Робота повністю відповідає усім 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 (зі змінами) та наказу Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р. «Про затвердження вимог до оформлення дисертації» (зі змінами), які пред'являються до дисертацій, а її авторка Колковська Галина Миколаївна заслуговує на присудження ступеня доктора філософії (Phd) з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, старший дослідник,
завідувача кафедри прикладної фізики
і наноматеріалознавства Національного
Університету «Львівська політехніка»

Федір ІВАЩИШИН