

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, кандидата фізико-математичних наук,
доцента кафедри фізичного матеріалознавства та термічної обробки
Навчально-наукового інституту матеріалознавства та зварювання імені
Є.О. Патона Національного технічного університету України "Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського"

Яворського Юрія Васильовича

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

Сучасні досягнення в енергетичних технологіях, зокрема у сфері суперконденсаторів і електрохімічних систем, потребують нових електродних матеріалів з оптимальними властивостями, такими як висока провідність, хімічна стійкість і безпечність для довкілля. Одними із перспективних класів таких матеріалів є сполуки зі структурою перовськіту, зокрема LaMnO₃ та La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃. Завдяки своїм структурним особливостям і змінній кристалічній конфігурації, яка залежить від способу синтезу, вони демонструють значний потенціал у галузі накопичення електроенергії. Актуальність теми дисертації зумовлена необхідністю створення нових ефективних електродних матеріалів для пристроїв зберігання енергії, які поєднують високу провідність, хімічну стабільність та екологічну безпечність. Особливу увагу приділено матеріалам LaMnO₃ та La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃, а також вуглецевим матеріалам, які ефективно доповнюють одне одного в асиметричних гібридних електрохімічних комірках. Кристалічні особливості перовськітів, такі як зміна валентних станів марганцю внаслідок заміщення La³⁺ на Sr²⁺, значно впливають на електропровідність та ємнісні властивості. Використання таких матеріалів у поєднанні з вуглецевими компонентами дозволяє створювати високоефективні анодно-катодні пари. Конструкція асиметричних ГЕК вимагає глибокого аналізу структурно-морфологічних параметрів матеріалів та вивчення специфіки електродних процесів, що охоплюють як фарадеївські реакції, так і механізми подвійного електричного шару. Встановлення зв'язку між умовами синтезу, структурою та електрохімічними характеристиками матеріалів є актуальним науковим завданням. У цьому контексті, дисертаційна робота Колковської Галини

Миколаївни на тему «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ зі структурою перовськіту» є важливим внеском у розвиток матеріалознавства та енергетичних технологій.

Наукова новизна

У дисертаційній роботі було здійснено системне дослідження методів синтезу, кристалічної структури, морфології поверхні, а також електрохімічних властивостей перспективних перовськітних матеріалів на основі манганіту лантану (LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) та вуглецевих матеріалів; досліджено особливості перебігу електрохімічних процесів в ГЕК, сформованих на основі матеріалів зі структурою перовськіту та вуглецевих матеріалів. Серед найбільш вагомих наукових результатів, отриманих у процесі виконання дослідження, можна виокремити наступні:

1. Вперше доведено, що зміна рН в процесі синтезу LaMnO_3 золь-гель методом дозволяє керувати структурою та морфологією кінцевого продукту: у лужному середовищі формується пориста, слабоагломерована структура, оптимальна для застосування в електродах суперконденсаторів.
2. Показано, що метод Печіні забезпечує ефективнішу реалізацію перовськітної структури в наноматеріалах $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ із більшою питомою поверхнею та меншою агрегацією частинок, що забезпечує переваги для іонного обміну і накопичення заряду.
3. Вперше проведено комплексне електрохімічне порівняння зразків LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, синтезованих за двома методами, в умовах нейтрального і лужного електроліту. Встановлено, що найвищі значення ємності досягаються при використанні KOH , з максимумом до 118 Ф/г.
4. Здійснено створення функціональних комбінацій $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ –вуглець у гібридних комірках, у яких спостерігається підвищена ємність і стабільність циклу, що підтверджує перспективність таких систем у накопичувачах енергії.
5. Виявлено, що Sr -заміщення змінює електронну структуру октаедричного оточення Mn -іонів і збільшує кількість Mn^{4+} у структурі $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, що посилює механізм подвійного обміну та призводить до збільшення значень питомих ємностей систем, сформованих на їх основі.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці ефективних підходів до синтезу наноструктурованих перовськітних матеріалів (LaMnO_3 і $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$) з контрольованими морфологічними та електрофізичними властивостями для їх подальшого використання в гібридних електрохімічних конденсаторах. Встановлені залежності між умовами синтезу, структурою і електрохімічними характеристиками дозволяють цілеспрямовано підбирати параметри отримання матеріалів з високою питомою поверхнею та ємністю. Практичне впровадження розроблених матеріалів сприятиме

створенню нових електродних компонентів з підвищеною ефективністю, стабільністю та екологічною безпечністю для пристроїв накопичення енергії.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій

У дисертаційній роботі детально обґрунтовано вибір методів синтезу – золь-гель та Печіні, визначено їх вплив на морфологію та структуру матеріалів. Ретельно проаналізовано залежність розміру наночастинок, площі поверхні, агломерації та кристалічної структури від умов синтезу та значення рН середовища. Висновки базуються на ґрунтовних експериментальних даних, отриманих з використанням комплексу фізико-хімічних методів аналізу (Х-променевий структурний аналіз, СЕМ, ВЕТ, вольтамперометрія та ін.). Особливо цінними є результати порівняльного аналізу електрохімічних характеристик матеріалів LaMnO_3 та $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$, та сформованих на їх основі ГЕК, в різних електролітах. Дисертанткою обґрунтовано внесок структурних чинників на значення ємнісних параметрів матеріалів, що відкриває перспективи для їх цілеспрямованої модифікації.

Дисертація має чітку структуру і складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг роботи становить 198 сторінок, містить 103 рисунки та 10 таблиць. Бібліографія охоплює 199 наукових джерел, що свідчить про глибоке опрацювання теми дисертаційного дослідження. Основні результати дисертаційного дослідження викладені у 16 наукових публікаціях, серед яких 4 статті у фахових виданнях, що індексуються базою даних Scopus, а також доповіді на 12 міжнародних конференціях.

Опубліковані матеріали демонструють логічний і послідовний шлях від формулювання наукових завдань до їх розв'язання, а також аргументоване представлення одержаних результатів. Аналіз змісту дисертації та наукових праць авторки підтверджує, що всі основні положення, висновки і рекомендації були належно оприлюднені та широко обговорені як на вітчизняному, так і міжнародному рівні.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради

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

Як і будь-яке дослідження, представлена дисертаційна робота має окремі зауваження та побажання, які заслуговують на увагу. Серед основних можна відзначити наступні:

1. У третьому розділі дисертації вказано, що для матеріалів LaMnO_3 отриманих при різних рН відстежується наявність додаткових фаз, і для отримання однофазних перовськітних матеріалів проведено термообробку при 800°C . Проте не вказано які саме фази присутні у вихідному матеріалі і механізм

зникнення цих фаз. Яка основна зміна відбувається в матеріалі LaMnO_3 відпаленому при 800°C ?

2. В описі деяких рисунків відсутнє конкретне пояснення під рисунків (а, б, в ...), що ускладнює процес аналізу отриманих даних та їх розуміння без читання тексту дисертації. Так наприклад в тексті на стор. 63 вказано «Для LaMnO_3 при значенні рН 7 розчин став молочно-рожевого кольору (рис.2.6, а).» Проте на Рис. 2.6 подібному опису відповідає рисунок «б». І як наслідок не зрозуміло де допущено помилку в тексті чи в нумерації підрисунків.

3. На дифракторграмах, які відображають результати рентгеноструктурного аналізу, не позначено піки, а в таблицях з результатами рентгеноструктурного аналізу не вказується похибка експерименту, що дещо ускладнює інтерпретацію отриманих результатів.

4. При описі отриманих даних за допомогою XRD аналізу (Стор. 100-101) вказано, що «Для зразків LaMnO_3 з різними значеннями рН розміри ОКР знаходяться в межах 30 нм.». В таблиці 3.1 розміри ОКР не відображені. Оскільки, розмір кристалів має суттєвий вплив на властивості наноматеріалу, то для детального розуміння взаємозв'язку між величиною рН та електрохімічними властивостями ГЕК на основі отриманих матеріалів слід було б вказати ОКР для кожного зразка.

5. На стор. 101 автором вказано «В кислому середовищі (рН 2) гідроліз металорганічних сполук може бути повільнішим, що призводить до утворення більших частинок і більшого агломерування». Проте абзацом вище стверджувалось, що розмір частинок при рН 2 та 9 складає 40-60 нм, а в рН 7 розмір складає 100-200 нм. І не зрозуміло в порівнянні з яким матеріалом більші частинки? Щодо агломерування згідний.

6. На стор. 119 Автором вказано термін «заліковування дефектів кристалічної структури при витримці матеріалу при високих температурах». Проте такого терміну не існує. Тут найкоректніше було б застосувати твердження - рекристалізаційні процеси при підвищених температурах. Адже саме рекристалізаційні процеси при підвищеній температурі спонукають урівноваженні структури кристалічних матеріалів та збільшенні розмірів їх кристалів.

7. У 4 розділі дисертації сказано, що електрохімічні дослідження матеріалів проводилися у вікні потенціалів від -0,2 до 0,6 В. Чим зумовлений вибір вікна потенціалів до 0,6 В на представлених циклічних вольтамперограмах? Чи проводилися дослідження в ширшому діапазоні потенціалів, і якщо так — які результати було отримано?

8. У таблиці 4.2 наведено залежність максимальної питомої ємності та питомої ємності ПЕШ, проте в тексті дисертації описано, що матеріали LaMnO_3 працюють завдяки протіканню фарадеївських реакцій. Тому доцільно було б навести значення окисно-відновної ємності.

9. В роботі зрідка зустрічаються незначні неточності, орфографічні та друкарські помилки.

Слід зауважити, що виявлені зауваження у дисертаційній роботі не знижують її наукової значущості загалом.

Заключна оцінка дисертаційної роботи

Проведений аналіз дисертаційної роботи Колковської Галини Миколаївни на тему «Синтез, структура та електрохімічні властивості наночастинок (La,Sr)MnO₃ зі структурою перовскіту» дозволяє дійти висновку, що подане дослідження є ґрунтовним, цілісним та всебічно опрацьованим. Робота вирізняється високим рівнем наукової новизни та актуальності, глибоким теоретичним обґрунтуванням процесів формування структурно-морфологічних особливостей матеріалів з структурою перовскіту та їх вплив на електрохімічні процеси в ГЕК на їх основі. Разом із цим отримані результати, мають значний прикладний потенціал для подальшого практичного використання у сфері матеріалознавства та нанотехнологій.

У межах дисертації авторка успішно реалізувала комплекс експериментальних і аналітичних підходів до вивчення синтезу, морфологічних і структурних особливостей та електрохімічної поведінки наноструктурованих перовскітних матеріалів, що підтверджується представленням результатів у наукових публікаціях, що індексуються БД Scopus. Отримані дані пройшли хорошу апробацію шляхом представлення на Всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

Варто підкреслити, що зміст та оформлення дисертаційної роботи повністю відповідають 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 з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри фізичного-матеріалознавства
та термічної обробки Навчально-наукового
інституту матеріалознавства та зварювання
імені Є.О. Патона Національного технічного
університету України "Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського"

Юрій ЯВОРСЬКИЙ