

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Кірсанової І.В. «Тонкошарові оксидно- і сульфідно-молібденові електроди у літієвих хімічних джерелах струму», яка представлена на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Дисертація Кірсанової І.В. присвячена встановленню взаємозв'язку між умовами синтезу тонкошарових оксидно- і сульфідно-молібденових електродів і їх фізико-хімічними, структурними характеристиками, морфологією поверхні синтезованих матеріалів та кінетичними параметрами редокс-реакції їх з літієм в неводних електролітах, а також виявленню основних чинників керованого впливу на процеси перенесення заряду на межі тонкошаровий синтезований електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода.

1. Актуальність теми дисертації.

Літієві хімічні джерела струму (ХДС) надзвичайно широко застосовуються у різноманітних галузях (наприклад, для мініатюрних електронних пристроїв). Можливим способом удосконалення їх експлуатаційних характеристик є раціональний підбір методів і режимів синтезу відповідних тонкошарових електродних матеріалів.

Привабливими електродними матеріалами для літієвих ХДС в числі інших є молібден оксиди, молібден сульфіди та їх композити з вуглецевими матеріалами. Відомі різні методи синтезу оксидно- і сульфідно-молібденових електродів, серед яких одним з найперспективніших є електрохімічний синтез через його відносну простоту і доступність, можливість гнучкого і цілеспрямованого впливу на властивості одержуваних матеріалів. Однак, систематичні дані щодо взаємозв'язку між параметрами електрохімічного синтезу та комплексом властивостей цих електродних матеріалів практично відсутні, що унеможливорює цілеспрямований підхід до вдосконалення вказаних електродних матеріалів. Тому робота є актуальною і своєчасною.

2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана згідно з планами науково-дослідних робіт ДВНЗ УДХТУ, завдань держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Розвиток теорії взаємовпливу структурних характеристик твердофазних окиснювачів і полімерних електролітів на кінетику редокс-процесів у неводних системах і транспортне перенесення іонів літію в твердій фазі з метою оптимізації літієвих хімічних джерел струму» (2001–2003 рр., номер держреєстрації 0101U00539); «Дослідження системи лужний анод / полімерний електроліт / сірковмісний катод як перспективної системи для створення високоенергоємного джерела струму» (2005–2006 рр., номер держреєстрації 0104U000555); «Розробка резервних літієвих батарей працездатних при температурі до мінус 25°C з терміном зберігання 15 років» (2015–2016 рр., номер держреєстрації 0115U003164).

3. Наукова новизна результатів роботи.

Вперше експериментально одержано комплексні дані стосовно впливу природи катіона в електроліті осадження і наступного термооброблення продуктів синтезу на фазовий склад синтезованих матеріалів та їх електрохімічні характеристики, що дозволило встановити:

- характер впливу іонів NH_4^+ та Na^+ на ступінь гідроксилювання синтезованих сполук;
- після термооброблення осаду структура поверхні змінюється від дрібнозернистої до блочної, розмір кристалітів зростає від 12,5 нм (без термооброблення) до 68,4 нм (при 260°C);
- при термообробленні (понад 450°C) в одержаних осадах з Na^+ -молібдатного електроліту Na^+ включається в молібден-окисений каркас з утворенням складних сполук $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 .

Вперше встановлено повний комплекс кінетичних параметрів електрохімічної взаємодії синтезованого молібден сульфідного Mo_2S_3 з Li^+ , а саме: коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода; густину струму обміну на межі електрод / електроліт; константу швидкості реакції перенесення заряду на межі електрод / електроліт; константу швидкості масоперенесення; енергію активації окремих стадій електродного процесу, що дозволило:

- визначити змішаний контроль в електродному процесі – стадій перенесення заряду на межі електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода;
- визначити температурну область ($298\div 308^\circ\text{K}$) ефективного перетворення Mo_2S_3 -електрода в неводному електроліті ($1\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ LiClO}_4$, ПК, ДМЕ).

4. Значення одержаних результатів.

Встановлено, що тонкошарові електрохімічно синтезовані оксиди (Mo_4O_{11}), сульфідні (Mo_2S_3) та композиції на основі (NiMo_2S_4 , Mo_8O_{23} , Mo_3S_4 та Mo_2S_3 , Co_4S_3 , Co_3S_4) можуть бути використані в первинних літєвих ХДС з розрядною ємністю $300\div 320$, $350\div 360$ та $370\div 400\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ активного матеріалу, відповідно.

Показано, що тонкошарові електрохімічно синтезовані з водного молібдатного електроліту безбаластні Mo_4O_{11} - та Mo_2S_3 -електроди, електроди на основі синтезованих композицій в принципі можуть бути використані в літєвих акумуляторах з рідинним та полімерним апротонними електролітами із зворотною ємністю $220\div 250\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, середньою розрядною напругою $1,4\div 1,5\text{ В}$.

Одержані у роботі наукові результати дозволили підвищити стабільність електрохімічних характеристик молібден-сульфідного електрода при циклуванні в літєвому акумуляторі з використанням в електроліті осадження іонів Co^{2+} , а також збільшити співвідношення маси активного електродного матеріалу до маси алюмінієвої основи з попереднім цинкатним обробленням (отримано 2 патенти України).

5. Ступінь достовірності наукових положень та висновків

Достовірність наукових положень і результатів, наведених у дисертації, була

забезпечена використанням сучасних методів дослідження (рентгенофазовий та термічний аналізи; атомно-силова та інфрачервона мікроскопія; профілометрія; імпедансометрія та інші електрохімічні методи дослідження), які виконані за допомогою сучасного імпортного обладнання та стандартних приладів з високою точністю, комп'ютерною та статистичною обробкою даних (наприклад, профілометра ДЕКТAK 3030, Німеччина; атомно-силового мікроскопу Nanoscope 111a фірми Digital Instruments; багатофункціонального потенціостату-гальваностату VoltaLab PJZ 310, який чомусь автор називає радіометром, та ін.).

Основні наукові положення і висновки, що наведені у тексті дисертації, добре обґрунтовані та підтверджені відповідними результатами теоретичних і експериментальних досліджень, які добре узгоджені між собою.

6. Характеристика дисертації.

Дисертаційна робота Кірсанової І.В. викладена на 169 сторінках, містить 75 рисунків та 14 таблиць.

У вступі обґрунтована актуальність проблеми, сформульовані мета та задачі роботи, показана наукова новизна та практична цінність роботи, її зв'язок з науковими програмами, планами, темами, зазначено особистий внесок здобувача.

Перший розділ присвячений аналізу наукової інформації, яка пов'язана з фізико-хімічними, структурними, електрохімічними властивостями молібден оксидів і молібден сульфідів, одержаних за різними методами. Зроблено порівняння їх характеристик з характеристиками молібден оксидів і молібден сульфідів, одержаних електролізом. Відзначено різноманітність поглядів на окремі електродні процеси та реалізацію масштабного виготовлення акумуляторів на основі молібден оксидів і молібден сульфідів. Сформульовано проблеми, над якими необхідно працювати, зокрема зроблено висновок про те, що створення оптимальних ефективних тонкошарових електродів на основі молібден оксидів і молібден сульфідів для літійового мікроакумулятора є актуальною задачею.

Другий розділ містить опис матеріалів, методів дослідження та приладів, використаних при проведенні досліджень.

В третьому розділі визначали фізико-хімічні, структурні, термічні та електрохімічні властивості синтезованих молібден оксидів в залежності від умов синтезу.

У четвертому розділі вдосконалено електрохімічний синтез молібден сульфідних сполук для літійового акумулятору та визначено зв'язок між їх характеристиками та умовами синтезу.

6. Зауваження:

Дисертаційна робота в цілому заслуговує позитивну оцінку, проте необхідно зробити деякі зауваження:

1. В роботі не аргументовано якими умовами визначається склад осадів під впливом цинкатної обробки.

2. Недостатня увага, на наш погляд, приділена значній необоротній ємності оксиду молібдену, яка складає $1000 - 400 = 600 \text{ мА} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ і фактично унеможлиблює використання цього матеріалу в якості аноду літій-іонних акумуляторів.

3. При визначенні кінетичних параметрів при інтеркаляції іонів літію в електрохімічно синтезований Mo_2S_3 в неводному електроліті в роботі наведено дані для одного ступеня літіювання активного матеріалу. Доцільно було б визначити кінетичні параметри для різного ступеня літіювання.

4. При обґрунтуванні використання синтезованих матеріалів як негативних електродів літій-іонної системи автор посилається на результати експериментальних досліджень на виготовлених зразках тонкошарової системи, при цьому порівняння з результатами роботи комерційних літій-іонних акумуляторів враховує тільки питому ємність. Вважаю, що порівняння необхідно було б проводити на основі використання також потужності, енергії та кількості заряд-розрядних циклів запропонованої системи.

5. Автор визначив температурну область ефективного перетворення синтезованого електрохімічно Mo_2S_3 в літійовому акумуляторі з неводним електролітом складу: $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{LiClO}_4$, ПК, ДМЕ. Доцільно було б випробувати інші склади електроліту.

6. Одержані значення коефіцієнту масоперенесення в об'ємі електрохімічно синтезованого Mo_2S_3 доцільно було б порівняти з такими у сульфідних сполук, одержаних іншими методами.

7. В роботі зустрічаються нетипові для ХДС терміни, наприклад «напруга розімкненого ланцюга НРЛ» (замість «кола» НРК), «первинна» та «зворотня» ємність (замість «ємність на першому циклі» та «оборотня» ємність), електродний «ансамбль» (замість «блок, пакет»), алюмінієва «фолія» (замість «фольга»).

Разом з цим, вважаю необхідним відмітити, що введений автором на стор. 58-59 дисертації нетиповий термін «коефіцієнт масоперенесення» навпаки є, на погляд опонента, цілком обґрунтований. Процес інтеркаляції іонів літію в тверду фазу здійснюється не тільки і навіть не стільки за рахунок різниці концентрацій, тобто процесу дифузії, скільки під впливом різниці потенціалів, тобто міграції. Правильне розуміння автором такого механізму є безумовною перевагою цієї дисертації на відміну від часто «бездумного» використання терміну «коефіцієнт дифузії» в інших роботах.

7. Висновки.

Зауваження, які були зроблені по тексту дисертації, практично не впливають на загальне позитивне враження від роботи Кірсанової І.В.

Результати роботи досить повно висвітлено у 8 статтях в фахових наукових виданнях (в тому числі у 2 статтях, цитованих в наукометричній базі Scopus), 2 патентах України на винахід та 16 тезах доповідей на міжнародних наукових конференціях. Текст автореферату повністю відповідає змісту дисертації.

Таким чином, можна вважати, що дисертаційна робота Кірсанової І.В. в цілому є завершеною науковою роботою. Актуальність, новизна і практичне значення одержаних результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій дисертації Кірсанової Ірини Вікторівни «Тонкошарові оксидно- і сульфідно-молібденові електроди

у літєвих хімічних джерелах струму» відповідають всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій та п.п. 9 і 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», а її автор заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Завідувач кафедри електрохімічної енергетики та хімії
Київського національного університету технології та
дизайну, доктор хімічних наук, професор

Підпис д.х.н., професора Барсукова В.З. засвідчую:

Вчений секретар Київського національного університету
технології та дизайну, доцент



В.З. Барсуков

Н.В. Первая

*Відклик на дійшов до спеціалізованої
вченої ради 6 травня 2016 року.*

Вчений секретар ради  (В.С. Фроценко)