

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Кірсанової Ірини Вікторівни

на тему «Тонкошарові оксидно- і сульфідно-молібденові електроди у літєвих 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 та кінетичними параметрами редокс-реакції їх з літєм, а також встановленню основних факторів впливу на процеси перенесення заряду на межі тонкошаровий синтезований електрод / електроліт та масоперенесення в об'ємі електрода.

1. Актуальність теми дисертації.

Для мініатюрних електронних пристроїв застосовуються літєві хімічні джерела струму (ХДС). Для таких ХДС потрібні тонкошарові електроди, які можна виготовити різними способами – магнетронного, лазерного, радіочастотного напилення, вакуумного випарювання і т. інш. Переваги надаються технологічно простому, екологічно чистому, порівняно дешевому і високоефективному синтезу тонкошарових електродів. Підбір методів і режимів синтезу електродних матеріалів для таких ХДС дає можливість удосконалити їх експлуатаційні характеристики.

Електрохімічний синтез є один з найперспективніших методів одержання тонкошарових електродів, через його відносну простоту і доступність практичної реалізації, можливість гнучкого і цілеспрямованого впливу на властивості одержуваних матеріалів. Електрохімічно синтезовані молібден оксиди та молібден сульфідні є привабливим електродним матеріалом для літєвих ХДС. Актуальність роботи полягає в тому, що дані про взаємозв'язок між параметрами електрохімічного синтезу та комплексом властивостей цих електродних матеріалів полегшують підхід до їх вдосконалення.

Загальний зміст дисертації відповідає основному напрямку науково-технічних досліджень та розробок, які виконуються в Науково-дослідній лабораторії хімічних джерел струму. Дисертаційна робота Кірсанової І.В. викладена на 169 сторінках, містить 75 рисунків та 14 таблиць.

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 літєвих 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 літєвих батарей працездатних при температурі до мінус 25°C з терміном зберігання 15 років” (2015–2016 рр., номер держреєстрації 0115U003164).

3. Наукова новизна результатів роботи.

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

– ступінь гідроксилювання синтезованих сполук: молібден оксид із NH_4^+ - молібдатного електроліту є більш гідратованим ($\text{Mo}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}\cdot z\text{NH}_3$, де $n=2,0\text{?}2,1$), ніж з Na^+ -молібдатного ($\text{MoO}_y\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $y=2,75\text{?}2,88$, $n=1,33\text{?}1,35$);

– структура поверхні осаду змінюється від дрібнозернистої до блочної з ростом температури оброблення (в межах $18\text{?}260^\circ\text{C}$), розмір кристалітів зростає в межах $12,5\text{?}68,4$ нм;

– при температурі понад 450°C в одержаних осадах з Na^+ -молібдатного електроліту Na^+ включається в молібден-оксигенний каркас з утворенням складних сполук $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_{6,5}$, Na_4MoO_5 .

Вперше автором встановлено результати, які відносять до фундаментальних досліджень, а саме кінетичні параметри електрохімічної взаємодії синтезованого молібден сульфід Mo_2S_3 з Li^+ (коефіцієнт масоперенесення в об'ємі електрода; густина струму обміну на межі електрод / електроліт; константа швидкості реакції перенесення заряду на межі електрод / електроліт; константа швидкості масоперенесення; енергія 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. А також на підставі цього вирішено практичну проблему – визначено температурну область ($298\text{?}308\text{K}$) ефективного перетворення Mo_2S_3 -електрода в неводному електроліті (1 моль·л⁻¹ LiClO_4 , ПК, ДМЕ).

4. Практичне значення отриманих результатів.

1. Тонкошарові електрохімічно синтезовані з водного молібдатного електроліту безбаластні Mo_4O_{11} -електроди, Mo_2S_3 -електроди, електроди на основі синтезованих композицій із зворотною ємністю $220\text{?}250$ мА·год·г⁻¹, середньою розрядною напругою $1,4\text{?}1,5$ В можна використовувати в літєвих акумуляторах з рідинним та полімерним апротонними електролітами.

2. Електрохімічно синтезовані оксид (Mo_4O_{11}), сульфід (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 застосовані в тонкошарових первинних літєвих джерелах струму з розрядною ємністю $300\text{?}320$, $350\text{?}360$ та $370\text{?}400$ мА·год·г⁻¹ активного матеріалу відповідно.

3. Стабільність електрохімічних характеристик молібден-сульфідного електроду в літєвому акумуляторі підвищено удосконаленням способу отримання активного електродного матеріалу шляхом заміни Ni^{2+} на Co^{2+} в електроліті осадження.

4. Адгезія активного матеріалу (Mo_2S_3) до алюмінієвої основи та співвідношення його маси до маси основи підвищено удосконаленням способу отримання електродів для літєвих мікроаккумуляторів шляхом попередньої цинкатої активації алюмінієвої основи.

5. Ступінь достовірності наукових положень та висновків

Достовірність наукових положень і результатів, наведених у дисертації, була забезпечена використанням сучасних методів дослідження, виконаних за допомогою сучасного обладнання та стандартних приладів з високою точністю, комп'ютерною та статистичною обробкою даних.

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

6. Характеристика дисертації.

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. Виявлено проблеми, над якими необхідно працювати. На підставі аналізу літературних даних зроблено висновок про те, що системних знань щодо взаємозв'язку між умовами електрохімічного синтезу електродних матеріалів на основі молібден оксидів та молібден сульфідів та їх характеристик не виявлено, тому визначення закономірностей процесу перетворення синтезованого матеріалу в літєвому мікроакумуляторі в зв'язку з умовами синтезу ефективних тонкошарових електродів на основі молібден оксидів і молібден сульфідів є актуальною задачею.

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

В третьому розділі визначено морфологію поверхні, фізико-хімічні, структурні, термічні та електрохімічні властивості синтезованих молібден оксидів в залежності від умов синтезу. Показано можливість їх успішного використання в позитивному та негативному електродах для макетних літєвих джерел струму.

У **четвертому розділі** вдосконалено електрохімічний синтез молібден сульфідних сполук для літєвого акумулятору та визначено зв'язок між їх характеристиками та умовами синтезу. Зроблено порівняння розрядних характеристик синтезованих сполук в макетному літєвому акумуляторі. Визначено важливі кінетичні параметри інтеркаляції іонів Li^+ в Mo_2S_3 . Значення коефіцієнту масопереносу в об'ємі синтезованого електроду, одержане в порівнянні за методами циклічної вольтамперометрії, імпедансної спектроскопії та релаксації потенціалу після виключення струму, має порядок $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Одержані дані свідчать про можливість фазового переходу в сульфіді Mo_2S_3 при потенціалі 1,42 В.

Особливий позитивний інтерес викликає моделювання електродного процесу інтеркаляції літія в Mo_2S_3 з застосуванням імпедансної спектроскопії дозволило встановити температурну область ефективного перетворення в неводному електроліті.

Основні наукові результати дисертації опубліковані в 26 роботах, з них 2 патенти, 8 статей в наукових фахових виданнях, 16 тез доповідей на наукових конференціях.

Автореферат дисертації є ідентичним за своїм змістом до основних положень дисертації. Тема роботи відповідає паспорту спеціальності 02.00.05 – електрохімія.

6. Зауваження:

Всі перераховані вище результати визначають наукову, а також практичну значущість дисертаційної роботи Кірсанової І.

Робота відзначається великою кількістю проведених різноманітних експериментів. Результати роботи публікуються в авторитетних фахових іноземних і міжнародних виданнях, і були докладені та обговорені на національних та міжнародних конференціях.

Не дивлячись на позитивну оцінку роботи, зазначаю деякі зауваження:

1. Не наведен механізм саморозряду досліджуваних систем та не визначені чинники, що сприяють зниженню ємності при циклуванні.

2. Для оцінки доцільності використання оксиду Mo_4O_{11} як негативного електроду літій-іонного акумулятора бажано було б навести порівняння роботи цього матеріалу з електродними матеріалами літєвих ХДС.

3. На основі чого в макеті літєвого тонкошарового ХДС (3x5 см) досліджувалась активна маса із оксиду Mo_4O_{11} ($9 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$), тоді як кращі результати були одержані при масі $1,5 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$ і було показано, що збільшення маси Mo_4O_{11} приводить підвищення IR-складової в товстому шарі напівпровідникового оксиду.

7. Висновки.

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

Дисертація Кірсанової І.В. написана грамотно, акуратно оформлена, має достатню кількість графічного матеріалу, всі результати і положення мають чітку аргументацію і підтвержені експериментально.

На підставі оцінки змісту дисертації, аналізу опублікованих робіт здобувача вважаю, що дисертаційна робота «Тонкошарові оксидно- і сульфідно-молібденові електроди у літєвих хімічних джерелах струму», є завершеною науковою працею, яка задовольняє вимогам пп. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. №567, та всім вимогам МОН України до кандидатських дисертацій. Автор роботи – Кірсанова Ірина Вікторівна заслуговує присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.05 – електрохімія.

Офіційний опонент, кандидат технічних наук
(спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія), доцент,
доцент кафедри технічної електрохімії,
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»

Гомозов В.П.



*Відзив офіційного опонента надійшов
до спеціалізованої вченої ради 5 травня 2016р.
Вчений секретар ради Зайцев Ю.І. (В.С.Троценко)*