

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Зульфигарова Артура Олеговича *"Гетерометалічні комплексні сполуки 2Co-Ni з аміноспиртами: синтез, будова, електрокаталітичні властивості"*, представлену на здобуття вченого ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія

Дослідження багатоядерних, особливо, гетерометалічних комплексних сполук є цікавим напрямком сучасної неорганічної хімії, враховуючи, що такі сполуки становлять практичний інтерес, зокрема, для використання в енергоперетворюючих пристроях. Тому дисертаційна робота А.О.Зульфигарова, яка присвячена синтезу триядерних гетерометалічних комплексів у розчині, дослідженню їх просторової будови, механізму термічного розкладу та вивченню каталітичних властивостей в електрохімічних реакціях розряду-іонізації водню на вуглецевих нанотрубках та впровадження літію у вуглецеві матеріали, є безумовно актуальною. Отримані в ній результати мають як загальнонаукове значення для хімії координаційних сполук, так і можливі практичні застосування в сучасних енергоперетворюючих пристроях (аккумулятори, паливні елементи).

Дисертаційна робота Зульфигарова А.О.відноситься до пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «Нові матеріали». Робота виконана у відповідності до планів науково-дослідних робіт кафедри загальної та неорганічної хімії хіміко-технологічного факультету НТУУ "КПІ": договір Держреєстрації №2991 "Нові матеріали сучасних енергоперетворюючих систем: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (договір №2991, 2006-2008, № Держреєстрації 0106U006939); "Нанодисперсні оксиди металів: синтез, структура, фізико-хімічні та електрохімічні властивості, застосування" (договір № 2229ф, 2009-2011, № Держреєстрації 0109U002343); "Синтез, модифікація та дослідження властивостей неорганічних наноматеріалів" (2014-2016, № Держреєстрації 0113U008354).

Автор кваліфіковано провів літературний пошук, що дозволило йому сформулювати мету роботи, яка полягає в розробці каталітичних матеріалів на основі гетерометалічних комплексів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном, а також продуктів їх піролізу на поверхні вуглецевих матеріалів (графіт, наноформи вуглецю) та встановленні можливості їх використання в електрохімічних реакціях відновлення іонів літію і розряду-іонізації водню.

Для досягнення поставленої мети він вдосконалив метод синтезу комплексів, отримав триядерні координаційні сполуки та встановив їх будову методами ЕСП, ІЧ-спектроскопії, квантово-хімічних розрахунків та рідинної вискоєфективної хроматографії з мас-детектором (метод іонізуючого електроспрею). Цими методами автор довів, що іон Ni^{2+} координує дві

внутрішньокмплексні сполуки Co(III) через 4 місткові атоми кисигену, утворюючи низькоспіновий кмплекс плоско квадратної будови.

Використовуючи метод ДТА та газової хроматографії з мас-детектором, дисертант дослідив процес піролізу кмплексів та запропонував його схему, що супроводжується утворенням низки летких продуктів та твердих оксидних наноцентрів, що виявляють каталітичні властивості.

Для вивчення електрокаталітичної дії кмплексів автор застосував потенціодинамічний та гальваностатичний методи досліджень. У якості доповнюючих методів, використані скануюча та проникаюча електронна мікроскопія.

Як результат, автор отримав великий масив інформації щодо утворення кмплексів у розчинах, їх будови, механізму термічного розкладу.

Дисертація складається зі вступу, шести основних розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (149 найменувань) на 17 сторінках, додатків. Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок друкованого тексту (з них 13 сторінок - додатки). Робота містить 60 рисунків та 24 таблиць.

У вступі обґрунтована актуальність вибраної теми, визначено мету, завдання та предмет дослідження. Розділ 1 присвячений аналізу літератури і формулюванню висновків щодо напрямків необхідних досліджень, які з нього випливають. В розділі 2 описані методи синтезу та експериментальні методики фізико-хімічних досліджень, використаних у роботі. Власне експериментальні результати представлені в розділах 3, 4, 5, 6, що присвячені, відповідно, дослідженню будови та характеристики гетероядерних кмплексів 2Co-Ni з аміноспиртами, термодеструкції координаційних сполук Co-Ni з етаноламінами, вивченню каталітичних властивостей продуктів піролізу кмплесних сполук 2Co-Ni з аміноспиртами в електрохімічній реакції інтеркаляції літію в графіт та каталітичних властивостей цих кмплесів в електрохімічних реакціях за участю наноформ вуглецю.

На мій погляд, численні експерименти проведено на доволі високому рівні. Одержані результати є цілком достовірними завдяки використанню взаємодоповнюючих сучасних методів.

Серед головних результатів, що мають наукову новизну, слід відмітити такі:

- Встановлена координаційна будова триядерних кмплесів 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіновими лігандами та розраховані їх найбільш стабільні ізомери.
- Визначена схема піролітичного розкладу кмплесів, що пояснює утворення як летких продуктів, так і каталітичних центрів на поверхні вуглецевих матеріалів, а також дозволяє встановити оптимальні температури піролізу.
- Вперше добутий фулерид з високим вмістом літію приблизного складу $\text{Li}_{16}\text{C}_{60}$.

- Встановлено схему розряду-іонізації водню на електродах з вуглецевих нанотрубок в присутності каталізатора на основі отриманих комплексів.
- Запропоновано вдосконалення методики синтезу триядерних координаційних сполук 2Co-Ni з моно-, ди- та триетаноламіном шляхом проведення процесу в розчині, що дає можливість скоротити кількість проміжних операцій в процесі синтезу та зменшити втрати цільових сполук.

Вказані результати є науковим внеском автора в координаційну хімію 3d-металів з полідентатними органічними лігандами.

З цих наукових результатів випливає також висновок про великі потенційні можливості прикладного застосування розроблених на основі вивчених комплексів електрокаталізаторів для електродних матеріалів енергоперетворюючих пристроїв.

Практична значимість та наукова новизна згаданих результатів підтверджена 10 публікаціями у фахових наукових журналах, 1 патентом на корисну модель, 1 розділом у колективній монографії та 19 доповідями на конференціях різних рівнів.

Сказане вище дозволяє стверджувати, що дисертаційна робота А.О.Зульф'ярова є цілісним науковим дослідженням, що розширює наші уявлення про властивості поліадернихгетерометальних комплексних сполук. З практичної точки зору, одержані дані є важливими для створення ефективних електродних матеріалів для енергоперетворюючих пристроїв. Достовірність одержаних результатів не викликає сумнівів.

В той же час, по роботі можна висловити деякі зауваження:

1) Автор вказує на електрокаталітичні властивості комплексних сполук кобальту та нікелю щодо процесу інтеркаляції літію в графіт. Слід зазначити, що каталіз - це кінетичне явище, пов'язане зі збільшенням швидкостей хімічних реакцій під дією каталізаторів. Тому необхідно в якості критерію каталітичної активності досліджувати питому швидкість реакції в присутності каталізаторів, та розраховувати її на одиницю кількості каталізатора (маси, об'єму, поверхні). Оскільки питома швидкість реакції залежить від умов проведення процесу, то найбільш точним визначенням каталітичної активності є питома стаціонарна швидкість каталітичної реакції при заданих температурі, тиску і складу каталізатора (контактної). В роботі виключно визначена зміна питомої ємності графіту в режимі гальваностатичного циклування, що взагалі не відображує процес каталізу. Питома ємність графіту залежить від багатьох умов проведення гальваностатичного циклування та характеристик робочого електрода (наприклад, товщина та густина активного шару, пористість електрода, адгезія графіту до струмовідводу і. т. д.), які автор не врахував в жодній мірі.

Автор робить висновок про електрокаталіз на підставі зростання питомої ємності графіту після його піролізної обробки сполуками кобальту і нікелю.

Однак наведені значення ємності на Рис. 5.1-5.3 для деяких зразків вищі теоретично можливої (372 мАгод/г), що потребує окремого пояснення. Зростання питомої ємності само по собі не може бути доказом електрокаталізу. Більш того, після збільшення струму циклування вплив комплексних сполук на характеристики графіту взагалі відсутній, а значення ємності графіту становлять менше 200 мАгод/г (Рис. 5.7), що є не прийнятним для практичного використання в літій-іонних акумуляторах. Якщо б каталітичний ефект дійсно мав би місце, то він проявився би перш за все при зростанні заряд-розрядного струму.

Доречі, в роботі в багатьох місцях помилково вказані одиниці струму циклування комірок- мА/г замість мА (інакше гальваностатичний заряд/розряд графіту відбувався б 3720 годин із вказаною густиною струму- 0.1 мА/г).

2) Перспективи практичного впровадження цієї частини роботи взагалі викликають великі сумніви. Багатьма дослідниками показано, що основна причина деградації літій-іонних акумуляторів в ході циклування викликана потраплянням мікрскількостей металів (в тому числі, кобальту і нікелю) в графітовий анод. Тому для виробництва акумуляторів використовуються тільки високочисті графіти з вмістом вуглецю 99,95-99,99%. Жоден виробник літій-іонних акумуляторів не буде використовувати графіт, в який свідомо вводяться сполуки металів, оскільки навіть мікрокількості сполук металів руйнують структуру пасиваційних плівок та стимулюють проходження деградаційних процесів. В роботі фактично пропонується саме таке рішення, при чому при повній відсутності даних довготривалого циклування (500-1000 циклів).

3) Є зауваження до результатів скануючої електронної спектроскопії. Висновок про однорідність та нанорозмір одержаних сполук викликає сумнів. Навпаки, Рис. 5.11 - 5.12 вказують на неоднорідність одержаного матеріалу і наявність окремої фази агломератів, що частково знаходяться на поверхні графіту. Крім того, результати енергодисперсійного аналізу (таб. 5.2 – 5.5), одержані за допомогою електронної мікроскопії, не зовсім коректно представлені. Результати отримані в окремих точках на неоднорідному зразку і поверхні, тому розрахунок кількісного вмісту елементів в зразку шляхом прийняття всіх сигналів за 100%, не є прийнятним. Це призводить до того, наприклад, що вміст вуглецю коливається від 100 до 33,7%. Про яку однорідність в такому випадку іде мова?

4) У розділі 4.3, присвяченому газохроматографічному дослідженню процесу піролізу комплексних сполук, на рисунку 4.14 наведена схема розриву

зв'язків в структурі триядерного комплексу 2Co-Ni з моноетаноламіном. Раніше в тексті рукопису стверджувалося, що координаційне число нікелю(II) у вказаній сполуці 4, однак на наведеному рисунку к.ч. Ni^{2+} становить 6. Чому виникла така невідповідність?

5) В розділі 6 проведено дослідження каталітичних властивостей комплексів 2Co-Ni з аміноспиртами в електрохімічних реакціях за участю фулеренів та вуглецевих нанотрубок. Однак не наведені ймовірні механізми або схеми такої каталітичної дії, що було б досить цікавим доповненням до отриманого матеріалу.

6) В шостому розділі автор робить висновок: вперше отримано фулерид з високим вмістом літію (приблизного складу $Li_{10}C_{60}$) електрохімічним впровадженням літію в фуллереновий зразок з використанням продуктів піролізу комплексної сполуки $[Ni(CoEtM_3)_2](NO_3)_2$ в якості електрокаталізатору. Не зрозуміло як каталізатор може впливати на те, що фулерен може оборотно інтеркалювати додаткову кількість атомів літію до складу $Li_{16}C_{60}$. Автор не враховує можливості утворення інших вуглецевих матеріалів під час піролізу. Утворений вуглецевий матеріал може успішно інтеркалюватися літієм. У роботі потрібно було б детально встановити вміст композитного матеріалу.

7) Автор стверджує, що термооброблений зразок з попередньо нанесеним на його поверхню комплексом $[Ni(CoEtM_3)_2](NO_3)_2$ інтеркалює літій у кілька стадій. Вивчення стадії і розрахунки проведенні для першого розрядного циклу. Слід зазначити, що при потенціалах до 0.75 В відносно літію на першому розряді відбувається формування пасивної плівки на поверхні зразку і розклад електроліту. Тому визначення стехіометричного складу інтеркалянтів по формуючому циклу є не достатньо коректним.

Згідно результатів ЦВА автор робить висновок, що найкращі характеристики (зменшення катодної поляризації, вищі струми анодного окиснення) спостерігалися у зразка, обробленого поліядерним комплексом 2Co-Ni з моноетаноламіновими лігандами без наступного піролізу. Значення струмів на ЦВА перераховані на масу (чого?), що ускладнює порівняння зразків з різною густиною (очевидно, що матеріал з платиною має значно вищу питому масу). Також величина анодного струму може бути пов'язана з кількістю адсорбованого водню вуглецевими нанотрубками, а не каталітичним ефектом. Обробка нанотрубок могла змінити їх активну поверхню, а також гідрофобність матеріалу.

Наведені вище зауваження не впливають на загальну високу оцінку роботи в цілому. Подана до захисту робота є завершеним науковим дослідженням, координаційним сполукам 3d-металів та їх застосуванням в електрохімічних процесах. Основні її результати в достатній мірі опубліковані у фахових виданнях та апробовані на конференціях різних рівнів, включаючи міжнародні. Текст автореферату повністю відображає найбільш вагомий результати дисертаційної роботи.

Вважаю, що дисертаційна робота Артура Олеговича Зульфїгарова відповідає вимогам ДАК України до кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присвоєння наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія.

Завідувач кафедри електрохімічної
енергетики та хімії
Київського національного університету
технологій та дизайну МОН України,
доктор хімічних наук, професор

Барсуков В.З.

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

Вчений секретар Київського національного
університету технологій та дизайну, доцент



Первая Н.В.

Відгук надійшов 16.03.18р.

Вчений секретар:

(П. Яремчук)