

ВІДГУК**офіційного опонента на дисертаційну роботу Діаманта В. А.****“ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕВОДНИХ РОЗЧИНІВ
БІС(ОКСАЛАТО)БОРАТІВ ТА БІС(САЛІЦИЛАТО)БОРАТІВ ЛУЖНИХ
МЕТАЛІВ ТА АМОНІЮ”***на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю
02.00.04 - фізична хімія*

Актуальність роботи. Одним із поширених напрямків сучасної науки є розроблення нових електрохімічних систем накопичення та збереження енергії. У цих дослідженнях важливе місце посідають електролітні системи, які забезпечують транспортування зарядів і відповідають за тривалість ресурсу та безпеку систем у цілому. Тому, вивчення електролітних систем «сіль-розчинник», у яких сіль має «габаритний» органічний аніон, особливо здатний до координаційних взаємодій, є одним кроком до цілеспрямованого виготовлення ефективних і безпечних електролітів, які дозволяють протягом тривалого часу підтримувати робочий стан хімічних джерел струму (ХДС) у широкому діапазоні температур. Між тим, температура є й важливим фактором, який відповідає за струм саморозрядження, що може за короткий час вивести з ладу електрохімічну систему. Тому збереження працездатності ХДС за температур вище 30⁰ С є **актуальною** проблемою.

Аналіз сучасного стану цієї проблеми свідчить, що на шляху створення нових електролітних систем виникають питання, пов'язані з фізико-хімічними властивостями саме електролітних систем, які обмежують їхнє широке використання через виникнення взаємодій між сіллю та розчинником, які змінюють не лише електропровідність електроліту, а й інші показники, що відповідають за працездатність ХДС. У зв'язку з цим, дослідження, спрямовані на виявлення загальних закономірностей та специфіки взаємодії хелатоборатів лужних металів та амонію з різною будовою аніону в апротонних розчинниках, є актуальним також і для розвитку теоретичних основ розчинів електролітів. Представниками таких солей служать бісхелатоборати. До того ж, розчини цих солей мають високу термічну, радіаційну та гідролітичну стійкість, що робить їх вигідною альтернативою традиційним розчинам гексафторфосфатів і тетрафторборатів, які на сьогодні широко застосовуються у виробництві літій- та натрій-іонних джерел струму. Тому **актуальним** є вивчення фізико-хімічних властивостей нових неводних розчинів на основі *bis*(оксалато)боратів (МВОВ) і *bis*(саліцилато)боратів (МBSB) лужних металів та амонію, встановлення впливу умов синтезу солей із прекурсорів на фізико-хімічні та електрохімічні властивостей електролітних систем на їх основі (залежно від концентрації солі та природи розчинника).

Короткий аналіз змісту роботи. Дисертація Діаманта В. А. побудована за традиційною схемою: анотація та summary; список опублікованих робіт автора за обраною тематикою; перелік умовних позначень; зміст роботи; вступ; огляд літератури; методичний блок; експериментальна частина; висновки; список цитованої літератури.

За матеріалами дисертації опубліковано: загалом 9 робіт, у тому числі 6 статей у фахових виданнях (3 статті у міжнародній наукометричній базі Scopus), 3 тез доповідей на вітчизняних і міжнародній конференціях. Апробація результатів дисертаційної роботи проводилася систематично протягом її виконання у період 2012-2019 років і доводилася до наукової спільноти. Список використаних джерел охоплює період, здебільшого, останні 20 -30 років і доведений практично до сьогодення (2019 р.). Значну частину посилань складають закордонні статті.

Текст дисертації виглядає цілком збалансованим. Усі розділи дисертації (окрім методичного) мають короткий аналіз літератури, постановчу частину, далі йде робочий матеріал, а завершує – локальними висновками. Матеріал розміщений таким чином, як це є загальноприйнятним щодо кандидатських дисертацій.

У вступі:

- конкретно сформульовано вибір об'єкту та предмету дослідження;
- чітко обґрунтована актуальність обраної теми й окреслений сучасний стан проблеми;
- визначено коло нагальних задач дослідження для досягнення поставленої мети;
- обґрунтовані наукова новизна та практична цінність результатів;
- представлені відомості про апробацію результатів, публікації та структуру роботи;
- наведені дані щодо особистого внеску здобувача.

У першому розділі проаналізовано дані літератури стосовно фізико-хімічних властивостей основних типів електролітів і впливу будови солі на формування електропровідних властивостей її розчинів. Розглянуто основні методи синтезу хелатоборатів і сучасні вимоги щодо розчинів електролітів ХДС. Визначені основні умови формування електропровідності та її взаємозв'язок із іншими фізико-хімічними властивостями електролітів та їхньою будовою. Описані методи дослідження розчинів електролітів. На підставі аналізу літератури сформульовано мету та основні задачі роботи, обґрунтовано вибір предмету й об'єкта дослідження.

У другому розділі викладено інформацію щодо матеріалів і методів, які застосовані в роботі. Особливу увагу приділено електрохімічним методам дослідження, а також способам визначення електропровідності з використанням методу спектроскопії електрохімічного імпедансу. Наведено детальний опис аналітичних методик дослідження розчинів.

У третьому розділі проаналізовано вплив умов синтезу на фізико-хімічні властивості, чистоту і склад отриманих солей. Методом ЯМР встановлено будову індивідуальних *bis*(оксалато)боратів, *bis*(саліцилато)боратів, кількісний та якісний вміст домішок у кінцевих продуктах синтезу та вплив розчинника на будову електроліту. Наведені результати фізико-хімічних досліджень отриманих солей (рентгенофазовий аналіз та ІЧ-спектроскопія). Визначені оптимальні умови синтезу солей, встановлена залежність складу домішок отриманих сполук від природи та радіусу катіона та вплив розчинника на хімічну будову електролітів на основі синтезованих солей. Експериментально встановлені значення розчинності солей в апротонних диполярних розчинниках. Доведено, що розчинність *bis*(оксалато)боратів натрію, калію, рубідію та цезію є помітною лише в амідних розчинниках і DMSO. Саліцилатоборати розчиняються набагато краще *bis*(оксалато)боратів за підвищених температур. Тому вони є більш перспективними для використання у ХДС (особливо за підвищених температур). Встановлено, що ступінь електролітичної дисоціації солей MBSB лужних металів більша, ніж у *bis*(оксалато)боратів, хоча обидва можна віднести до сильних.

У четвертому розділі розглянуто зв'язок термічної стабільності MBSB та BOB лужних металів і амонію з електрохімічними властивостями їх розчинів у апротонних диполярних розчинниках, залежність термічної стійкості вихідних солей та їх розчинів, в'язкості та електропровідності електролітів на основі солей, що містять катіони K^+ , Na^+ , Li^+ Me_4N^+ із бороцентрованим комплексним аніоном, від складу розчинника та будови розчину електроліту, залежно від хімічної природи аніона. Проаналізовано транспортні властивості електролітів вимірюванням температурної залежності в'язкості, спектроскопії електрохімічного імпедансу та розрахунками енергії активації.

За результатами термічного аналізу отриманих солей встановлено, що термостійкість *bis*(саліцилато)боратів дещо вища, ніж відповідних *bis*(оксалато)боратів, та існує закономірність її зростання від іонного радіусу катіона. Детальним вивченням змінення в'язкості у ряду солей лужних металів і тетраметиламонію встановлено її зменшення у послідовності: $Li^+ > Na^+ \sim K^+ > Me_4N^+$, що зумовлене різними ефектами сольватації катіонів лужних металів та іона тетраметиламонію, які впливають на будову сольватного шару. Оскільки динамічна в'язкість визначається взаємодією між компонентами розчину електроліту й залежить від концентрації та температури, то з отриманих значень була обчислена енергія активації в'язкої течії.

Вимірюванням електропровідності неводних розчинів MBSB і BOB⁻ солей літію у різних розчинниках за різних температур встановлено, що несиметричний аніон стабілізує електропровідність електроліта у широкому температурному діапазоні, а симетричний

аніон збільшує електропровідність у два рази у тому ж температурному діапазоні, що підтверджує температурну стабільність електролітів на основі MBSB.

Проведені експерименти продемонстрували залежність електропровідності систем від природи розчинника. У ряду: Li^+ , Na^+ , K^+ , Me_4N^+ зменшення в'язкості корелює зі зменшенням ефекту сольватації катіона. Але залежність енергії активації в'язкої течії від електропровідності має лінійний характер, що свідчить про наявність аморфно-кристалічної структури у цих розчинах. Хоча великі органічні катіони практично не сольвнуються, але все ж можлива взаємодія їх із розчинником із утворенням лабільного сольватованого комплексу солі та розчинника у випадку аніона, який має несиметричну будову.

У розчинах *bis*(саліцилато)боратів натрію, калію і тетраметиламонію при 20 °C спостерігається симбатне змінення електропровідності. Отже, за температур не вище 60 °C в електролітній системі виникає впорядкована структура, що забезпечує оптимальні умови для підвищення провідності можливо за рахунок реалізації естафетного механізму переноса заряду. Далі, з підвищенням температури структура електроліту руйнується, що призводить до зменшення провідності та підвищення дифузної компоненти.

У п'ятому розділі наведені результати електрохімічних випробувань електролітів, оцінено їх електрохімічну стабільність і здатність до використання у ХДС. Таким чином, досліджені розчини електролітів на основі *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів і тетраметиламонію в АДР задовольняють стандартним вимогам для використання їх у ХДС.

Зроблені висновки є цілком адекватними змісту роботи й узгоджуються із поставленими задачами.

До досягнень автора, безумовно, слід віднести встановлення залежності фізико-хімічних та електрохімічних властивостей розчинів солей від будови аніону, що може дати значний внесок у цілеспрямоване виготовлення електролітів із заданими властивостями, а також розробку нових електролітів на основі розчину *bis*(саліцилато)борату натрію в АДР для натрій-іонних акумуляторів. Ці результати мають важливе теоретичне та практичне значення.

Наукова новизна роботи полягає у визначенні залежностей фізико-хімічних та електрохімічних властивостей електролітів від радіуса катіона лужного металу, природи аніону солі та хімічній будові розчинника, що впливають на фізико-хімічні та електрохімічні властивості розчинів. Встановлено, що будова аніону солі впливає на несиметричний іон *bis*(саліцилато)борату, приводить до кращої розчинності та вищої термічної стійкості солей, порівняно із солями *bis*(оксалато)боратів. Зміна розчинника

впливає не тільки на транспортні властивості, а й на механізм провідності електролітів.

Експериментально з'ясовано, що синтез *bis*(саліцилато)боратів і *bis*(оксалато)боратів лужних металів та амонію під дією надвисокочастотного випромінювання відбувається швидше та з меншими енерговитратами, ніж за термічного нагрівання. При використанні цього методу також спостерігається залежність чистоти зразків від природи лужного металу для *bis*(саліцилато)боратів, які мають несиметричну будову. Показано, що зі збільшенням радіуса катіона термічна стійкість у ряду *bis*(саліцилато)боратів зростає у ряду: LiBSB(325 °C) > NaBSB (330 °C) > > KBSB (340 °C).

Встановлено, що розчини отриманих солей є сильними електролітами, ступінь електролітичної дисоціації яких в АДР становить 92 – 99 %.

Методами ЯМР [¹³C, ¹¹B], ІЧ, СЕІ доведено, що різна будова розчинів солей MBSB і MBOB зумовлена низькою симетрією іона BSB⁻ та його здатністю до утворення лабільного сольватного комплексу з розчинником; у випадку ж симетричного аніону BOB схильність до утворення таких комплексів не зафіксована.

На підставі порівняльного дослідження уперше показана можливість використання розчинів *bis*(оксалато)боратів і *bis*(саліцилато)боратів в АДР у літій- та натрій-іонних акумуляторах із високим терміном експлуатації за температур 30 – 60 °C.

Практичне значення. Розроблено новий електроліт на основі розчину *bis*(саліцилато)борату натрію в оксолан-2-оні з термічною стійкістю, вищою ніж для розчинів на основі NaPF₆, та здатністю до циклювання із незмінною ємністю (85 мА•год/г) протягом 10 циклів (за швидкості розрядження C/10), з катодом на основі NaCrO₂ (модифікованого титаном), який може бути запропонований для використання у натрій-іонних акумуляторах.

Особистий внесок здобувача полягає у виконанні основного об'єму роботи, аналізі літератури, проведенні досліджень, обробці й узагальненні результатів, а також у підготовці публікацій. Дисертацію апробовано на ряді конференцій.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, є достатнім і базується на детальному аналізі літератури за проблемою, що вирішувалася при виконанні роботи. У дисертації чітко визначені її завдання та виконано значний обсяг експериментальних досліджень, проведено аналіз результатів і коректно сформульовано висновки.

Достовірність і повнота результатів. Робота виконана на високому теоретичному та експериментальному рівні. Використання системного підходу та багатьох

взаємодоповнюючих фізичних і хімічних методів дослідження й аналізу дозволили автору:

– отримати велику кількість достовірних результатів і провести адекватну обробку експериментальних даних;

– вирішити наукову проблему, яку мені б хотілося назвати «наукове обґрунтування критеріїв відбору електролітів для ХДС».

Зауваження до дисертації:

1. У першому розділі міститься занадто багато інформації щодо класифікації електролітів, які у роботі не використовують. Натомість, слід було б приділити увагу саме впливу складних комплексних аніонів на фізико-хімічні та електро-хімічні властивості електролітних систем, а також механізмам утворення захисного шару на поверхні електродів при використанні цих електролітних систем.

2. У розділі 2(п. 2.5, 2.6) наведені рівняння температурної залежності в'язкості Наве-Стокса і Вальдена-Писажевського, що пов'язують молярну електропровідність та в'язкість, метод розрахунку енергії активації в'язкої течії за рівнянням Арреніуса-Ейрінга-Френкеля не наведено. При вимірюваннях спектрів електрохімічного імпедансу використано кріостат на основі елемента Пельтьє «ТЕС-112708» похибка його показників не вказана.

3. При розгляді ЯМР спектрів (розділ 3) підписи у таблицях не є коректні: замість назви «віднесення сигналів» треба використати «положення сигналів». Висловлення «Наявність у низькочастотній області ІЧ-спектрів мультиплетних смуг у діапазоні 530-640 cm^{-1} , що відносяться до валентних коливань В-О, підтверджує утворення зв'язку між атомами В кисню карбоксильних груп лігандів» не має фактичного підтвердження(спектр не наведено).

4. При наведенні даних енергії активації в'язкої течії електролітів енергія(розділ 4) має розмірність кДж. Не зрозуміло, до чого відноситься взагалі ця енергія активації, і чому у випадку розчинів Me_4NBSB вона дорівнює аж 9, 625(не вказана похибка вимірювань).

5. Безумовно, для повного порівняння впливу електролітів на роботу ХДС(розділ 5) доцільно було б використання всіх досліджених електролітних систем у модельних зразках.

6. Розділ «Додатки» виглядає перевантаженим.

Заключна оцінка роботи. Дисертація Діаманта В. А. є цілком завершеним дослідженням важливої наукової проблеми для фізичної хімії та створює наукове підґрунтя для подальшого розвитку теорії та практики реалізації розробок у галузі електролітів хімічних джерел струму. Змістовний аналіз літератури по кожному із розділів охоплює величезний масив джерел та складає самостійну цінність.

Розроблені наукові положення ґрунтуються на сучасних досягненнях хімічної науки. Проміжні та кінцеві висновки роботи логічно випливають із отриманих результатів. Усі опубліковані автором матеріали добре відомі світовій науковій громадськості, знайшли відображення у дисертації; автореферат повною мірою адекватний тексту роботи. Зроблені опонентом зауваження жодним чином не зачіпають вагомості основних наукових положень і практичної цінності результатів, тож не впливають на її високу позитивну оцінку в цілому. Таким чином, за актуальність обраної теми, суттєвою науковою новизною отриманих результатів, достовірністю експериментальних даних, коректністю наукових положень і висновків, високою практичною цінністю розробок представлена робота відповідає кандидатському рівню. Щодо формальних показників, то дисертація «Фізико-хімічні властивості певодних розчинів *bis*(оксалато)боратів та *bis*(саліцилато)боратів лужних металів та амонію» відповідає вимогам, які регламентовані п. п. 9, 11 «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого та наукового співробітника», затвердженого Постановою КМ України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор – Діамант В. А. цілком заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України

Завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів,

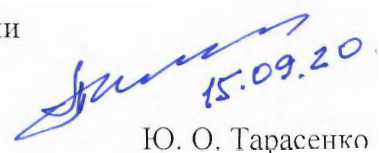
Доктор хімічних наук, професор

Власноручний підпис проф. Ю. О. Тарасенка

Засвідчую:

Вчений секретар ІХП ім. О. О. Чуйка

НАН України, к. х. н.


15.09.20

Ю. О. Тарасенко




А. М. Дацюк