

ВІДГУК

офіційного опонента **Малетіна Юрія Андрійовича**
на дисертаційну роботу **Лисенка Олега Володимировича**
«Синтез і електрохімічні властивості матеріалів з фторидною
провідністю на основі BaSnF_4 та гетерофазних композицій для
фторид-іонних джерел струму»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії за
спеціальністю 102 – Хімія (природничі науки).

Представлена до захисту дисертаційна робота спрямована на вирішення актуальних завдань сучасної науки та техніки, а саме: на створення наукових засад синтезу та вибору електродних та електролітних матеріалів для фторид-іонних джерел струму, які мають перспективу використання як альтернативи діючим енергогенеруючим системам, зокрема літійовим джерелам струму.

Робота виконана на високому науковому рівні та відповідає сучасним напрямкам розвитку електрохімічного матеріалознавства.

1. Актуальність дисертаційної роботи та її зв'язок з державними чи галузевими науковими програмами.

Актуальність дисертаційної роботи зумовлена зростаючою потребою у створенні альтернативних пост-літійових систем накопичення електричної енергії, які поєднували б високі питомі енергетичні характеристики з безпекою практичної експлуатації. У цьому контексті фторид-іонні батареї є перспективним класом електрохімічних систем, практичне використання яких та комерціалізація обмежені недостатнім рівнем науково обґрунтованих методів вибору та компонування електродних і електролітних матеріалів. Виконані за темою дисертаційної роботи дослідження спрямовані на вирішення саме цих проблем, тому безумовно актуальні та пов'язані з основними напрямками розвитку сучасної науки та техніки.

Дисертаційна робота виконана в межах планових науково-дослідних робіт відділу електрохімії та технології неорганічних матеріалів Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України. Зокрема,

дослідження проводилися в рамках наукових тем: «Синтез, будова та електрохімічні властивості нових неорганічних сполук, сплавів та композитів для хімічних джерел енергії» (номер державної реєстрації 0118U003438, 2018–2022 рр.); «Нові функціональні матеріали для сучасних технологій» (номер державної реєстрації 0122U000842, 2022 р.); «Хімічний дизайн функціональних матеріалів для фторид-іонних батарей, паливних комірок та генераторів водню» (номер державної реєстрації 0123U100606, 2023–2027 рр.).

2. Мета, завдання та методи дослідження.

Метою дисертаційної роботи є розробка методів синтезу та модифікації фторидпровідних матеріалів на основі BaSnF_4 , встановлення впливу катіонного складу на їх структурні, електропровідні та електрохімічні властивості, а також дослідження електрохімічних процесів у гетерофазних композиціях фторид-іонних джерел струму. Поставлені завдання є логічними та взаємопов'язаними. Для їх реалізації використано комплекс сучасних експериментальних методів, зокрема рентгенофазовий аналіз, енергодисперсійний аналіз, спектроскопія електрохімічного імпедансу, метод Хебба–Вагнера та вольтамперометричні методи дослідження.

3. Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна.

Дисертаційна робота Лисенка Олега Володимировича виконана на достатньо високому науковому рівні. Достовірність отриманих наукових результатів і висновків, що виносяться на захист, забезпечена коректним використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих фізико-хімічних та електрохімічних методів дослідження. Отримані результати добре відтворюються та узгоджуються між собою, а також із сучасними літературними даними.

Сформульовані у дисертації наукові положення та висновки є логічно послідовними й належним чином обґрунтованими. Представлені результати характеризуються науковою новизною та в переважній більшості отримані

вперше. Практичні рекомендації щодо можливості використання синтезованих фторидпровідних матеріалів у складі фторид-іонних джерел струму ґрунтуються на експериментально встановлених електрофізичних характеристиках і відповідають сучасним вимогам до таких матеріалів.

Наукова новизна дисертаційної роботи полягає у встановленні закономірностей впливу катіонного складу на структурні та електропровідні властивості фторидпровідних фаз ізоструктурних BaSnF_4 , легованих катіонами ітрію та лантану, а також у розробці енергоефективних підходів до їх синтезу.

Основні результати дисертаційної роботи пройшли належну апробацію на національних і міжнародних наукових конференціях та у фахових наукових журналах, які індексуються у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus, що підтверджує їх наукову цінність і достовірність.

4. Наукове і практичне значення отриманих результатів

Головною ідеєю дисертаційної роботи є синтез, структурна модифікація та комплексне дослідження фізико-хімічних і електрохімічних властивостей фторидпровідних матеріалів на основі BaSnF_4 та гетерофазних композицій для фторид-іонних джерел струму. У роботі досліджено вплив катіонного гетеровалентного легування на фазовий склад, кристалічну структуру, іонну провідність та електрохімічну стабільність синтезованих матеріалів, а також вивчено особливості електродних процесів у макетних електрохімічних комірках.

Наукове значення роботи полягає в одержанні нових експериментальних даних щодо закономірностей формування фторидпровідних фаз типу MSnF_4 , встановленні меж існування твердих розчинів у системах з катіонним легуванням лантаном та ітрієм, а також у з'ясуванні впливу складу та умов синтезу на параметри кристалічної ґратки, іонну провідність і енергію активації фторид-іонного переносу. Показано, що гетеровалентне легування сприяє суттєвому підвищенню фторид-іонної провідності та зниженню енергії активації іонного переносу. Важливим результатом є доведення переважно

іонної (аніонної) природи провідності синтезованих матеріалів та визначення реального вікна електрохімічної стабільності синтезованих зразків. Отримані результати узгоджуються між собою, мають системний характер і свідчать про завершеність виконаного дослідження.

Практичне значення дисертаційної роботи полягає у розробці енергоефективної двостадійної методики синтезу фторидпровідних матеріалів із підвищеними електропровідними характеристиками та зниженими енергіями активації іонної провідності. Отримані результати можуть бути використані при створенні та оптимізації твердих електролітів і компонентів фторид-іонних джерел струму нового покоління, а також як довідковий матеріал при подальших дослідженнях у галузі електрохімічної енергетики та електрохімічного матеріалознавства.

5. Повнота викладу основних результатів дисертації в наукових фахових виданнях з урахуванням встановлених вимог

Основні результати дисертаційної роботи опубліковані у фахових наукових виданнях, що індексуються у наукометричних базах даних Web of Science та Scopus. За матеріалами дисертації опубліковано чотири статті у наукових журналах третього та четвертого квіртилів, які відповідають спеціальності 102 – Хімія.

Напрямок наукових досліджень, обсяг і зміст опублікованих матеріалів, а також тематика дисертаційної роботи відповідають вимогам, що висуваються до кваліфікаційних наукових робіт на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія.

6. Зміст і оформлення дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 192 сторінок, включаючи 22 таблиці та 81 ілюстрацію. Список використаних джерел налічує 180 найменувань і охоплює сучасні вітчизняні та зарубіжні публікації за тематикою дослідження.

Дисертація має логічну структуру, матеріал викладено послідовно та аргументовано, з дотриманням вимог до оформлення дисертаційних робіт і норм наукового стилю української мови.

У вступі детально обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета та завдання роботи, наведено відомості про наукову новизну, практичне значення результатів та особистий внесок здобувача, апробацію результатів і публікації.

У першому розділі на підставі аналізу сучасної наукової та науково-технічної літератури узагальнено сучасний стан досліджень фторидпровідних фаз ізоструктурних BaSnF_4 та гетерофазних композицій для фторид-іонних джерел струму, описано їхні структурні особливості, механізм переносу заряду та існуючі методи синтезу таких фаз, окреслено перспективні напрями досліджень, сформульовано мету та основні завдання роботи.

У другому розділі наведено характеристику вихідних реагентів, описані експериментальні та аналітичні методи, а також умови синтезу досліджуваних фторидпровідних фаз з контрольованими структурними параметрами.

Третій розділ присвячено синтезу та дослідженню фторидпровідних фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{SnF}_{4+x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{SnF}_{4+x}$ та нестехіометричних систем $\text{Ba}_{1-y}\text{Sn}_{1+y}\text{F}_4$, оцінено вплив катіонного заміщення на кристалічну структуру, електропровідність та енергію активації іонного переносу. Доведено, що провідність забезпечується аніонами фтору, електронна складова незначна, а модифікації підвищують іонну провідність.

У четвертому розділі описано конструювання макетних зразків фторид-іонних батарей, підбір окисно-відновних електродних пар, досліджено електрохімічну поведінку систем та оцінено електрорушійну силу і можливість генерації електричної енергії з використанням високопровідних фторид-іонних фаз як електроліту.

П'ятий розділ містить узагальнення експериментальних результатів, формулювання основних наукових висновків щодо закономірностей утворення, структури та провідності фаз типу MSnF_4 , окреслено перспективи

подальших досліджень та практичне використання фторидпровідних матеріалів у твердотільних фторид-іонних акумуляторах.

Висновки та узагальнення, сформульовані у дисертації, є науково обґрунтованими та підтверджені результатами комплексних експериментальних досліджень. Застосовані методи є взаємодоповнюючими, а отримані дані добре відтворюються, що свідчить про достовірність результатів.

7. Дискусійні положення та зауваження щодо змісту дисертації

1. Однією з головних ідей роботи був пошук доступних і недорогих матеріалів для хімічних джерел струму з метою можливої заміни літію, запаси якого на Землі обмежені і, відповідно, вартість висока. Вибір фторид-іона з цією метою є обґрунтованим, оскільки запаси фтору (в його сполуках) приблизно в 30 разів перевищують запаси літію. Однак вибір іншого ключового компонента досліджуваних матеріалів, а саме Sn, виглядає з цієї точки зору досить дивно, оскільки його запаси майже на порядок нижчі, а вартість вища за вартість літію.
2. Залежність іонної провідності від тиску на Рис.3.6 охарактеризована всього 4-ма точками, одна з яких при тиску 9.8 МПа названа оптимальним тиском і це число навіть фігурує в загальних Висновках під номером 2. Оскільки відстань між точками на цьому малюнку становить близько 3 МПа, видається невиправданим вказівка оптимального тиску з точністю до десятих часток МПа, а краще було вказати «в області 10 МПа» або проміряти цю область з меншим кроком.
3. У роботі наводяться і обговорюються різні лінійні залежності - див. Рис.3.20, 3.23, 3.32, 3.34, 3.36 та ін. Було б доцільним наводити у всіх випадках рівняння лінійної регресії та коефіцієнти кореляції, щоб відрізнити дійсно лінійну залежність від приблизного тренду зміни даної характеристики.
4. Логічним завершенням досліджень автора могло б бути складання та тестування прототипу фторид-іонного акумулятора. Така спроба була

зроблена і результат ілюструє Рис.4.7, проте цей малюнок практично не пояснюється і не обговорюється в тексті роботи. Незрозуміло, що описують криві заряду-розряду від 1 до 5 – це послідовні цикли чи результати різних величин струму? Якою є кулонівська ефективність процесу заряд-розряд і як змінюються характеристики з числом циклів? Ці дослідження, мабуть, будуть проводитися надалі і видаються досить перспективними.

8. Академічна доброчесність.

У дисертації та наукових публікаціях за темою дисертації, що відображають основні результати дослідження, порушень академічної доброчесності виявлено не було

9. Загальний висновок та оцінка дисертації

Зазначені зауваження не впливають на загальну оцінку дисертаційної роботи. Слід відзначити, що дисертантом виконаний значний об'єм синтетичної роботи та фізико-хімічних досліджень фторидпровідних матеріалів і гетерофазних композицій. Надані експериментальні дані заслуговують довіри. Автор демонструє достатні знання сучасних методик синтезу та електрохімічних досліджень, а також вміння аналізувати й систематизувати отримані результати.

Дисертаційна робота Лисенка О.В. «Синтез і електрохімічні властивості матеріалів з фторидною провідністю на основі BaSnF_4 та гетерофазних композицій для фторид-іонних джерел струму» є завершеним і цілісним дослідженням. Можна впевнено констатувати, що основний зміст роботи висвітлений у опублікованих статтях та тезах доповідей. Мета роботи досягнута, завдання виконані, а висновки узгоджуються з отриманими результатами.

За актуальністю теми, науковою новизною, своїм змістом, обсягом і науковим рівнем дисертаційна робота Лисенка Олега Володимировича «Синтез і електрохімічні властивості матеріалів з фторидною провідністю на

основі BaSnF_4 та гетерофазних композицій для фторид-іонних джерел струму» повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 - 9 «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 згідно Постанови Кабінету Міністрів України №341 від 21.03.22), не порушує принципів академічної доброчесності, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія.

Опонент:

Доктор хімічних наук, член-кореспондент
НАНУ, завідувач відділу нанорозмірних
вуглецевих матеріалів для акумулювання
енергії Інституту сорбції та проблем
ендоекології НАН України



Юрій МАЛЄТІН

Підпис Юрія МАЛЄТІНА засвідчую:

Вчений секретар ІСПЕ НАНУ

канд. хім. наук



Світлана МЕЛЕШЕВИЧ