

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета на диссертацию

Алексея Игоревича Волкова

на тему

Электродные материалы на основе дисульфида молибдена для электрохимических источников энергии

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по научной специальности 1.4.6. Электрохимия

Работа Алексея Игоревича Волкова направлена на получение знаний о закономерностях влияния состава электродных материалов на основе дисульфида молибдена на сложные интеркаляционные и конверсионные процессы, а также процессы деградации, происходящие при заряд-разрядном циклировании в энергозапасающих устройствах различного типа: литий-ионных и литий-серных аккумуляторов и суперконденсаторов.

Литература, посвященная применению материалов, содержащих дисульфид молибдена при создании электрохимических источников энергии достаточна обширна. Интерес к дисульфиду молибдена с точки зрения создания литий-ионных энергозапасающих устройств вызван, прежде всего, его слоистой графеноподобной структурой. Такая структура обеспечивает параллельный доступ ионов к поверхностям ее отдельных слоев, что приводит к увеличению площади удельной рабочей поверхности. С другой стороны, участие четырех электронов в реакции восстановления дисульфида молибдена позволяет рассчитывать на высокую теоретическую емкость полученных устройств. Вместе с тем, имеющиеся в литературе данные нуждаются в систематизации и значительном уточнении. Поэтому выбор объекта диссертационного исследования представляется хорошо обоснованным.

В свою очередь, высокая **актуальность** работы очевидна, так как именно литий-ионные аккумуляторы в настоящее время являются, с одной стороны, основными электрохимическими источниками энергии и нашли беспрецедентно широкое применение, а с другой стороны, требования к таким источникам энергии возрастают, что вызывает необходимость как в фундаментальных исследованиях, так и в новых практических разработках.

Научная новизна работы (ее академическая значимость) заключается в получении новых электродных материалов на основе дисульфида молибдена, в исследовании их функциональных свойств и установлении взаимосвязи между составом, способами получения и функциональными свойствами материалов. Найдены подходы для создания химической среды, которая обеспечивает эффективное извлечение емкости и препятствует распаду структуры материалов на основе дисульфида молибдена в ходе многократной перезарядки. Это достигается за счёт химических взаимодействий функциональных групп во вводимых компонентах с ионами лития и серой и за счет механического и адсорбционного удерживания полисульфидов.

Практическая значимость и новизна работы состоит в том, что ее Автором получен большой массив экспериментальных данных о функциональных параметрах электродных материалов на основе дисульфида молибдена для анодов литий-ионных и катодов литий-серных аккумуляторов, а также суперконденсаторов. Определены наиболее перспективные составы для таких устройств. Предложен способ темплатного синтеза электродных материалов на основе дисульфида молибдена и проводящего полимера PEDOT. Разработан способ обеспечения требуемых структурно-морфологических свойств материалов для электродов и суперконденсаторов путем задания соответствующего электрохимического режима при их получении и выбора вида проводящей подложки.

Достоверность полученных результатов обеспечена не только применением широкого набора современных методов исследования материалов и их электрохимических свойств, но также тем, что работа выполнена в серьезной научной школе, давно зарекомендовавшей себя тщательностью в проведении исследований и в интерпретации их результатов.

Результаты исследования послужили материалом для трех научных статей, опубликованных в серьезных международных журналах, а также для пяти докладов на международных и российских конференциях.

В ходе работы Автором проведен тщательный анализ огромного объема научной литературы. Не каждая докторская содержит такое количество ссылок.

Работа сочетает несколько направлений исследования характеристик композитных электродных материалов на основе дисульфида молибдена. Это получение композитов, включающих проводящий органический полимер (PEDOT), в проводящей матрице которого распределены частицы дисульфида молибдена, получение материалов, содержащих углеродные графеноподобные компоненты, и исследование роли как собственно состава, так и влияния наноструктурирования и морфологии материала.

Поставленная цель - разработка новых электродных материалов, содержащих дисульфид молибдена, нахождение подходов к рациональному дизайну наноструктурированных и композитных электродов на его основе, развитие знаний об электрохимических процессах в системах с дисульфидом молибдена, установление взаимосвязей между характеристиками электродов и методами их получения, их морфологией, составом и структурой достигнута.

Представляется, что наиболее интересное достижение, полученное в работе, относится к применению проводящего полимера в составе электродного материала, который, таким образом, представляет собой композит. Ранее этот прием уже применялся в работах, выполненных на кафедре электрохимии Санкт-Петербургского университета, но применительно к интеркаляционным материалам. В работе Алексея Игоревича Волкова применение проводящего полимера позволило одновременно обеспечить плотный электрический контакт между компонентами электродного материала при его конверсии и добиться удерживания серосодержащих компонентов. Это выгодно отличает предложенный им материал от традиционных составов.

Среди других интересных достижений хочется отметить следующие:

Важной частью работы оказалось исследование влияния не только состава, способа получения и структуры электродного материала, но и толщины электродного слоя на характеристики электродов, их ёмкость и степень её деградации при длительном циклировании. Выяснилось, что увеличение толщины с 50 до 150 мкм приводит к необходимости внесения дополнительного электронного проводника, в качестве которого была применена углеродная сажа. В ходе этой части работы выяснилось, что гипотеза о том, что максимальный электрохимический отклик материала происходит при максимальной его доступности - то есть при минимальной толщине не всегда справедлива. Более того, снижение толщины скорее увеличивает скорость деградации материала, так как повышенный его доступ к электролиту приводит к ускорению растворения полисульфидов и более полной конверсии материала в непроводящий сульфид лития. Толщину материала следует оптимизировать, и в данном случае оптимальной оказалась толщина в 150 мкм.

Показано также, что преобразование дисульфида молибдена в его продукты, состоящие, прежде всего, из сульфида лития и молибдена, необратимо, поэтому надо стабилизировать не дисульфид

молибдена как таковой, или его исходную структуру, а структуру возникающей литий-серной системы как целого.

При общем очень хорошем впечатлении о работе, помимо ее достоинств приходится отметить также некоторые недостатки.

1. Многоплановость и комплексность работы, будучи сами по себе несомненными достоинствами, неизбежно порождают и трудности. По результатам исследования Автором сформулировано 11 выводов. Это несколько затрудняет восприятие итогов проведенного исследования и потребовало специального обсуждения с Диссертантом: что же представляется самым главным ему самому?
2. В параграфе 3.1.1 идет речь о минимизации массы с целью снижения диффузионных затруднений при переносе заряда. Это также потребовало специального обсуждения, так как диффузия происходит в пространстве, то есть речь может идти об объеме.
3. На рис. 19, изображающем спектры импеданса, стоило бы обозначить области годографа, для интерпретации которых введены соответствующие контуры в эквивалентную схему. Интересно также, можно ли убедиться в том, что сопротивление R1 действительно отвечает сопротивлению переноса заряда, в параллели с постоянноФазовым элементом СРЕ1, изображающим двойнослоиную ёмкость.
4. В конце параграфа 3.1.2 в связи с отсутствием явной тенденции изменения величин сопротивлений по мере изменения толщины электродного слоя идет речь о нормализации полученных значений сопротивлений на массу активного материала. Идею этого приема стоило бы объяснить подробно.
5. Смысл узко-специального термина «шаттлы» становится понятным из контекста, но стоило бы его объяснить при первом упоминании.

Высказанные замечания не затрагивают основной идеи работы, сути полученных результатов и никоим образом не ставят под сомнение сделанные Автором выводы.

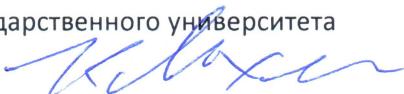
Диссертация Волкова Алексея Игоревича на тему: «Электродные материалы на основе дисульфида молибдена для электрохимических источников энергии» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Волков Алексей Игоревич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не установлены.

Председатель диссертационного совета

Доктор химических наук, профессор

Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета

подпись



К. Михельсон

31 мая 2023 г.