

**«6D07200-Бейорганикалық қосылыстардың химиялық технологиясы»
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
ұсынылған Абильдина Айназ Кайратовнаның «Химиялық ток
көздеріндегі магний анодында жүретін электрохимиялық үдерістер»
тақырыбындағы диссертациялық жұмысына**

ПІКІРІ

**1. Зерттеу тақырыбының өзектілігі және оның жалпы ғылыми,
мемлекеттік бағдарламалармен байланысы**

Соңғы онжылдықта техниканың дамуы энергия үнемдеу құралдарының күрт дамуына әкелді. Химиялық ток көздері энергияны сақтаудың ең маңызды құралы болып табылады. Осы уақытқа дейін бұл мәселенің шешімі ретінде литий-ионды аккумуляторларын пайдаланған, бірақ олардың жарылғыштығы, энергияны сақтау қабілетінің жеткіліксіздігі, жұмыс температурасының төмен диапазоны, бағасының жоғарылығы басқа балама нұсқаларды іздеуге мәжбүр етті. Осындай балама шешімдердің бірі-магний ток көздері болып табылады.

Магнийдің көптеген артықшылықтары бар. Оның балқу температурасы және тығыздығы литийге қарағанда әлдеқайда жоғары болып келеді. Сонымен қатар, қауіпсіз, зарядты ұзақ уақыт ұстап тұра алады және жер қыртысында кеңінен таралған. Осы уақытқа дейін жүргізілген көптеген зерттеулерде магний металы жоғары теориялық көлемдік сыйымдылығына ($3832 \text{ mA} \cdot \text{сaғ}/\text{см}^3$) және дендриттердің болмауына байланысты анод ретінде қолданылды. Алайда, магний анодымен байланысты батареяның бірнеше мәселелері бар. Металл магнийдің беті қарапайым электролиттердің әсерінен коррозияға тез ұшырайды. Осыған орай, магний-ионды аккумуляторлары үшін металл күйіндегі магнийге альтернатив ретінде магний иондарымен интеркаляцияланған анодты қолданған жөн. Абильдина Айназ Кайратовнаның диссертациялық жұмысында өзекті екі мәселе қарастырылған. Біріншісі, магний үшін басты мәселе болып келетін коррозия үдерісінің заңдылықтары мен беттік өзгерістері зерттелген. Екіншісі, сол мәселенің шешімі ретінде металл күйіндегі магний электродының орнын коррозияға тұрақты магний иондары интеркаляцияланған материалмен алмастыру ұсынылып отыр.

Осыған байланысты Абильдина Айназ Кайратовнаның «Химиялық ток көздеріндегі магний анодында жүретін электрохимиялық үдерістер» тақырыбындағы диссертациялық жұмысының өзектілігі мен маңыздылығы күмән келтірмейді.

Диссертациялық жұмыс КеАҚ Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасында, мем.тіркеу №0143/БМҚ (2015-2017 ж.ж.) «Электрхимиялық түрлендірулерге байланысты үдерістердің іргелі негіздері» және АП08956413 (2020-2021 ж.ж.) «Магний-иондық аккумуляторларындағы интеркаляциялық

үдерістердегі диффузияның ролін зерттеу» атты ғылыми жобалары аясында жасалды.

2. Ғылыми нәтижелер және олардың негізделуі

Диссертациялық жұмыс бойынша келесідей нәтижелер алынған:

1. Үш түрлі электролиттерде $MgSO_4$, Na_2SO_4 және аралас ($MgSO_4+Na_2SO_4$) біріншілік химиялық ток көздері үшін магний электродының бетінің морфологиясы электронды-микроскопия және рентген-спектралды талдау әдістері, коррозияның заңдылықтары гравиметриялық және электрхимиялық әдістермен анықталған.
2. Коррозиясы барысында магнийдің беттік қабыршағы бірнеше саты арқылы түзілетіні белгіленген. Рентген-фазалық талдау әдісі арқылы коррозия кезінде ине тәріздес брусит түзілетіні дәлелденген. Әртүрлі электролиттерде гравиметрия өлшеулері бойынша уақыт артуына байланысты металдың массасының өзгеруі байқалған.
3. Магний коррозиясының электрхимиялық үдерісінің лимиттеуші сатысы – зарядтың тасымалдануы коррозия қабыршағы арқылы жүретіні анықталған. Соған байланысты, заряд тасымалдауының поляризациялық тәуелділіктері Вервей теңдеуі арқылы өрнектелген.
4. Сульфатты ерітінділердегі магний бетінің коррозия үдерісінің жаңа моделі ұсынылған және оның жүру сатылары анықталған. Табиғи магний оксиді арқылы диффузияланған моновалентті магний ионының сумен әрекеттесуінен магний гидроксиді түзіліп, ал ол өз алдына Mg^+ ионымен әрекеттесіп, қайтадан магний оксидінің пайда болуына алып келетіні дәлелденген. Магний оксидінің гидролизінің нәтижесінен аморфты брусит күйіндегі магний гидроксидінің түзілуі көрсетілген.
5. Найквист қисықтары арқылы сулы ерітінділерде магний бетіндегі қабыршақтың екі фазалық құрылымына ие болатыны дәлелденген және алынған нәтижелер бойынша магнийдің коррозиясының электрлік эквиваленттік сызбасы құрастырылған.
6. Екіншілік ток көздеріне арналған интеркаляциялық анод материалының үш түрі ұсынылған: металл күйіндегі висмут, электрхимиялық жолмен тұндырылған висмут және ұнтақ түріндегі висмут.
7. Циклдік вольтамперометрия әдісі арқылы магний иондарының интеркаляция/деинтеркаляция үдерістері зерттелген. Поляризациялық қисықтар, сканерлеуші электронды микроскопия, рентген-спектралды талдау әдістерінің нәтижелері бойынша магний иондарын интеркаляциялау үшін үш зерттелген анод сынамаларының ішінен висмут ұнтағы негізінде дайындалған материал таңдалған. Ұнтақ күйіндегі висмуттан дайындалған материалда интеркаляциядан кейінгі магнийдің құрамының (16,28%) салыстырмалы жоғары болуы және оның интеркаляция/деинтеркаляция үдерісі қайтымды болғаны белгіленген.
8. Ұнтақ күйіндегі висмуттан дайындалған интеркаляциялық материалының алу шарттары оңтайландырылған және технологиялық сызбасы ұсынылған.
9. Рентген-фазалық талдау нәтижесімен ұнтақ висмут негізіндегі анодтық материалдың магний ионымен әрекеттесуінің нәтижесінде Mg_3Bi_2 түзілуі

дәлелденген. Mg_3Bi_2 гексагональді құрылымының кристалдық тор параметрлерінің алынған тәжірибелік мәндері теориялық мәндерге сәйкес келетіні анықталған.

10. Анод материалдарының циклдену сынақтары «Swage Lock» ұяшығында жүргізілген. Алынған материал 1С және 10С ток беру кезінде орташа сиымдылығы ($114 \text{ mA} \cdot \text{сағ/г}$) есептелген.

3. Ізденушінің диссертацияда тұжырымдалған әрбір ғылыми нәтижелерінің тұжырымдары мен қорытындыларының негізделу және шынайылық дәрежесі

Диссертациялық жұмыс теориялық және қолданбалы маңызы бар ғылыми зерттеу жұмысы болып табылады. Алынған нәтижелер толығымен қойылған мақсат пен міндеттерге сәйкес келеді.

Жұмыста алынған нәтижелер мен қорытындылар барлық бөлімдердің мазмұнын ашады және жоғары сенімділік дәрежесімен сипатталады. Нәтижелер теориялық және тәжірибелік мәліметтерді талдау арқылы алынған. Жұмысты орындау барысында заманауи физика-химиялық зерттеу әдістерін (вольтамперометрия, хроноамперометрия, импедансты спектроскопия, сканерлеуші электронды микроскопия, рентген-спектралды талдау, рентген-фазалық талдау және т.б.) қолдану – диссертанттың жоғары біліктілігі мен кәсіпқойлығын көрсетеді.

Жұмыс нәтижелері көптеген Халықаралық және Республикалық конференциялар мен симпозиумдарда баяндалып, мақала ретінде Қазақстан Республикасының білім беру және ғылым саласындағы бақылау комитетімен бекітілген тізімдегі басылымдарда және жоғары рейтингілі Thomson Reuters және Scopus базаларына енетін журналдарда жарық көрген.

Абильдина Айназ Кайратовнаның алған ғылыми нәтижелері “Ғылыми дәрежелерді тағайындау ережелерінің” 2, 5, 6 т. толығымен сәйкес келеді.

4. Ізденушінің диссертациясында тұжырымдалған әрбір ғылыми нәтижесі (қағидасы) мен қорытындысының жаңалық дәрежесі

- Сульфатты сулы ерітінділерде $MgSO_4$, Na_2SO_4 және аралас ($MgSO_4+Na_2SO_4$) магний бетіндегі қабыршақ түзілу механизмінің жаңа моделі ұсынылды;
- Магнийдің аномальді еруінің электрхимиялық параметрлерін сипаттайтын жаңа теория ұсынылды. Бұл теорияға сәйкес заряд тасымалдануы коррозия кезінде түзілетін қабыршақ арқылы жүретіні дәлелденді;
- Екіншілік ток көздері үшін ұнтақ висмут негізіндегі анод материалы таңдалған. Анодтық материалдың магний ионымен әрекеттесуінен Mg_3Bi_2 түзілуі рентген-фазалық талдау нәтижесімен дәлелденген. Алынған материал 1С және 10С ток беру кезінде орташа сиымдылығы $114 \text{ mA} \cdot \text{сағ/г}$ мәніне сәйкес жоғары циклденуін көрсеткені келтірілген.
- Интеркаляциялық анод материалының алу жолының жаңа технологиялық сызбасы оптимизацияланып, ұсынылған.

5. Ғылыми нәтижелердің практикалық және теориялық маңызы

Сулы электролиттердегі магний коррозия құбылыстарының табиғаты мен заңдылықтары туралы мәлімет жеткіліксіз. Сонымен қатар, коррозия кезінде қабыршақтардың пайда болуы мен өсуі туралы нақты зерттеулер жоқ. Пайда болған беттік қабыршақтар магнийдің электрхимиялық үдерістерін анықтайтын болғандықтан, бұл зерттеулер теориялық жағынан өте маңызды болып табылады.

Беттік қабыршақтардың құрамы мен құрылымы, сондай-ақ сульфатты электролиттердегі магний коррозиясының электрхимиялық сипаттамалары туралы нақты тәжірибелік мәліметтерді алу, белсенді металл - сулы электролиттік жүйелердегі зарядтың тасымалдану механизмі мен заңдылықтарын түсіну үшін өте маңызды. Бұл мәліметтер беттік қабыршақ қатысатын электрхимиялық үдерісі туралы білімнің шекараларын кеңейтеді.

Магний-ионды аккумуляторларға арналған отандық шикізат негізінде қайтымды анодты материал алу үшін магнийді интеркаляциялау/деинтеркаляциялау үдерістерін зерттеу және механизмін анықтау теориялық жағынан маңызды болып табылады.

Алынған нәтижелер металл магний анодымен біріншілік химиялық ток көздерін, сондай-ақ ұнтақ висмут негізіндегі магний ионымен интеркаляцияланған материалымен жоғары меншікті энергиясына ие екіншілік ток көздерін құрастыруға негіз бола алады.

6. Диссертация бойынша ұсыныстар мен кемшіліктер

Диссертациялық жұмыстың мазмұны, жалпы мақсаты мен міндеттері бойынша алынған нәтижелердің өзара байланысы, олардың ғылыми-практикалық маңыздылығы бойынша қарсылық жоқ, тек жұмыстың құндылығын еш түсірмейтін әдістемелік ескертулер бар:

1. Әдеби шолу бөлімінде висмут негізіндегі анод материалының түрлері келтірілген. Бірақ олардың ұтымдылығы мен кемшіліктері туралы мәліметтер салыстырмалы түрде келтірілмеген.
2. Висмут негізіндегі интеркаляциялық материалды үш жолмен алған. Екінші жолмен алынған интеркаляциялық материалды ары қарай зерттеп, оптималды анод материал ретінде алу жолдарының жағдайларын оңтайландырып, дамытқан дұрыс болар еді.
3. Магний ионын интеркаляциялық материалға енгізген кезде циклдік вольтамперометрия әдісі алынған. Егер хронопотенциометрия әдісі қолданылғанда, магнийдің материалдағы пайыздық мөлшері артып, анод материалының қасиетін жетілдіретін еді.
4. 61 суретте (90 бет) циклдік поляризациялық қисықтардың координаттарының атаулары ауысқан.
5. 52, 59, 60, 61 суреттерде үш түрлі висмут негізіндегі анод материалдарының циклдік поляризациялық қисықтары келтірілген. Бірақ олардың потенциал беру жылдамдықтары әртүрлі. Бұл олардың өзара салыстыруына қиындық туғызады.
6. Ұсынылған анод материалын алу технологиясы патентпен қорғалмаған.

8. Қазақ тілінде көптеген химиялық терминдердің толық қалыптаспағаны белгілі, сонда да болса терминдердің дұрыстауын қолданған дұрыс болар еді деп ойлаймын. Мысалы, жарты айналым – жарты циркуль, коррозия – жемірілу және т.с.с.

7. Ғылыми дәрежелерді беру ережелерінде көрсетілген талаптарға диссертация мазмұнының сәйкестілігі

Абильдина Айназ Кайратовнаның «6D072000 – Бейорганикалық қосылыстардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін ұсынылған «Химиялық ток көздеріндегі магний анодында жүретін электрохимиялық үдерістер» тақырыбындағы диссертациялық жұмысы маңыздылығы, тәжірибелік зерттеулер көлемі, әдістемелік деңгейі, алынған мәліметтердің жаңалығы қазіргі кездегі өзекті мәселелерді шешуге мүмкіндік береді және «6D072000 – Бейорганикалық қосылыстардың химиялық технологиясы» мамандығына сәйкес келеді. Диссертациялық жұмыс логикалық түрде құрастырылған, Қазақстан Республикасының БҒМ білім беру және ғылым саласындағы бақылау және аттестация комитетінің «Ғылыми дәрежелерді тағайындау ережелерінің» талаптарына сай келеді, ал оның авторы Абильдина Айназ Кайратовнаның «6D072000 – Бейорганикалық қосылыстардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға лайық деп санаймын.

Д.В. Сокольский атындағы жанармай, катализ және электрохимия институтының электрохимиялық технологиялар зертханасының жетекшісі, ҚР ҰҒА академигі х.ғ.д., профессор



А.Б. Баешов

А.Б. Баешов

