

**ОТЗЫВ официального оппонента о диссертации
на соискание ученой степени химических наук
Самигуллина Руслана Ринатовича
на тему: «Термическая стабильность материалов
для металл–ионных аккумуляторов»
по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела»**

Диссертационная работа Самигуллина Руслана Ринатовича посвящена изучению факторов, влияющих на устойчивость рабочих характеристик металл-ионных аккумуляторов, что позволит в перспективе проводить более целенаправленный поиск новых функциональных материалов для систем накопления электроэнергии.

Актуальность работы определяется как выбором объектов исследования, так и необходимостью развития научных основ создания новых типов компонентов металл-ионных аккумуляторов с использованием современного аппарата химии твердого тела.

Цель данной работы – систематическое изучение термической устойчивости катодных и анодных материалов, электролитов для металл–ионных аккумуляторов и комбинаций «электрод–электролит» для определения основных факторов, влияющих на стабильность работы таких устройств. Полученные результаты могут быть непосредственно использованы при разработке безопасных химических источников тока.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов (и их обсуждения), выводов, списка использованных сокращений, а также списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 113 страницах, включает 90 иллюстраций и 6 таблиц, список литературы. В диссертации процитировано 115 работ российских и зарубежных авторов; из них 95 – ссылки на работы, опубликованные после 2000 года, что также можно рассматривать как свидетельство актуальности и востребованности тематики исследования.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, объекты исследования, научная новизна, практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, публикациях, структуре и объеме диссертации, личном вкладе автора.

В главе «Литературный обзор» представлены результаты систематического анализа литературных данных о термической стабильности электродных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Описан принцип работы, устройство и основные характеристики металл-ионных аккумуляторов. Рассмотрены оксидные и полианионные соединения (фосфаты щелочных и переходных металлов), в силу их высокой термической устойчивостью интересные с научной и практической точки зрения как возможные катодные материалы для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. В качестве анодных материалов представлены углеродные материалы и композиции на основе оксидов титана. В этой же главе приведены краткие сведения об электролитах литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Рассмотрены особенности кристаллической структуры материалов, их термическая стабильность и фазовые превращения в области высоких температур. Обзор литературы хорошо структурирован, информация представлена лаконично, но содержательно и логично. Обзор литературы завершается общим подведением итогов, из которого вытекают задачи проведенного исследования.

В следующей главе «Экспериментальная часть» приведены объекты и методы исследования, используемое оборудование и особенности проведения экспериментов. В качестве объектов исследования выступали катодные, анодные материалы и электролиты для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, а также комбинации «электрод-электролит». В работе использовали комплекс современных физико-химических методов анализа: порошковая рентгеновская дифракция (в том числе высокотемпературная), дифференциальная сканирующая калориметрия, электрохимические методы исследования (хронопотенциометрия в гальваностатическом режиме и хроноамперометрия в потенциостатическом режиме). Владение таким разноплановым набором методов,

несомненно, свидетельствует о высоком уровне профессиональной подготовки диссертанта.

Третья глава «*Результаты и обсуждение*» состоит из четырех разделов, в которых представлены конкретные полученные результаты, проведен их анализ, сформулированы заключения и выводы.

В первом разделе «Термическая стабильность катодных материалов» рассмотрены два типа систем – на основе слоистого оксида и фосфата лития–железа (литий-ионные аккумуляторы) и на основе слоистых оксидов, фосфатов со структурой типа NASICON, фторидофосфата и пирофосфата натрия и переходных металлов (натрий-ионные аккумуляторы).

На основании проведенных исследований сформулирован ряд практически значимых выводов, среди которых следует особо отметить следующие:

- катодный материал на основе LiFePO_4 демонстрирует более высокую термическую устойчивость, чем материал на основе слоистого оксида;
- замещение ванадия марганцем в материале со структурой NASICON приводит к изменению его электрохимических и термических свойств; в частности, наличие марганца в составе катодного материала, в отличие от оксидной системы, приводит к уменьшению термической стабильности фосфата;
- наиболее перспективным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов с точки зрения безопасности является $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$, который демонстрирует высокую термическую устойчивость.

Во втором разделе «Термическая стабильность анодных материалов ЛИА и НИА» представлены результаты изучения термической устойчивости графита и двух оксидных материалов - литий–титановой шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$; последний может рассматриваться как альтернатива шпинели из-за более высокой термической устойчивости и отсутствии фазовых превращений в широком интервале температур. В случае изучения анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов практический интерес представляет вывод о том, что в натрированном виде неграфитируемый углерод уступает графиту в плане термической стабильности и безопасности.

В третьем разделе «Термическая стабильность электролитов МИА» пред-

ставлены температуры и величины тепловых эффектов разложения электролитов литий- и натрий-ионных аккумуляторов, а также комбинаций «электрод-электролит». В этом разделе к ключевым можно отнести следующие заключения:

- электролиты для натрий-ионных аккумуляторов более стабильны, чем для литий-ионных аккумуляторов;
- увеличение концентрации электролита приводит к снижению его термической устойчивости;
- наиболее стабильным электролитом для натрий-ионных аккумуляторов является раствор 1М NaPF₆ в пропиленкарбонате.

В четвертом разделе «Термическая стабильность комбинаций «электрод - электролит» представлены результаты исследования термической устойчивости заряженных электродных материалов в присутствии соответствующего электролита. Одним из наиболее значимых выводов этого раздела является заключение о том, что как правило, тепловой эффект увеличивается в несколько раз за счет совместного разложения/взаимодействия электролита с электродным материалом, т.е. заключения о высокой термической устойчивости катодного или анодного материала недостаточно для того, чтобы гарантировать требуемые функциональные характеристики работы металл-ионного аккумулятора.

В последней главе «Обсуждение результатов» предлагается интерпретация полученных данных и объяснение основных закономерностей, установленных в рамках диссертационной работы. С точки зрения фундаментальной науки и возможности последующего использования полученных результатов следует отметить особо вывод о том, что главным источником проблем с безопасностью в современных металл-ионных аккумуляторах является жидкий электролит, что делает особо актуальной задачу развития твердотельных вторичных источников тока с использованием полимерных или керамических материалов электролита.

Научная и практическая значимость. Если обобщить результаты работы, проделанной диссертантом, то следует, в первую очередь, подчеркнуть ко-

лоссальный объем экспериментальных исследований, среди которых наиболее значимыми и новыми представляются следующие:

- количественные результаты термоаналитических исследований ряда электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов в заряженном состоянии;
- установление корреляции между химическим составом, кристаллической структурой и термической стабильностью заряженных электродных материалов металл-ионных аккумуляторов;
- оценка термической устойчивости электролитов натрий-ионных аккумуляторов различного состава, а также комбинаций «электрод–электролит».

Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных наблюдений с использованием теоретических основ химии твердого тела определяют достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Практическая значимость работы обусловлена возможностью использования полученных результатов для разработки новых электрохимических систем. Диссертант на основании анализа дифракционных и термоаналитических данных выявил наиболее перспективные материалы и электролиты для практического использования в литий- и натрий-ионных аккумуляторах с учетом требований к безопасности устройств на их основе. Результаты работы могут быть также использованы в образовательном процессе по направлениям подготовки «Химия» и «Фундаментальная и прикладная химия».

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал вполне информативен.

По тексту работы возникают некоторые **вопросы и замечания**:

- при формулировке научной новизны (стр.6) желательно добавить, о каких конкретных материалах идет речь в предложении «Установлена взаимосвязь химического состава, кристаллической структуры и термических свойств материалов», в представленном виде утверждение выглядит слишком обще;

- при описании методов исследования желательно приводить сведения о способах обработки данных и погрешностях получаемых величин. Так, например, не вполне понятно, как определялась температура разложения (по максимуму пика, по onset, какие стандарты ASTM использованы при обработке данных, как оценивалась погрешность тепловых эффектов (особенно при размытых формах пиков));
- в связи с тем, что во многих случаях на термоаналитических кривых наблюдалось наложение нескольких эффектов, при обсуждении было бы желательно провести разграничение тех процессов, для которых получают количественные, воспроизводимые и однозначно интерпретируемые эффекты, и процессы, которые можно характеризовать только качественно или полуквантитативно;
- хотелось бы получить объяснение наблюдения, описанного на стр.70-71: на дифрактограмме видно, что заряженный образец имеет иную структуру, чем исходный, но после ДСК измерений он частично возвращается в исходное состояние, при этом на кривых ДСК какие-либо эффекты отсутствуют;
- есть ряд замечаний терминологического характера.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Самигуллин Руслан Ринатович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук

профессор кафедры физической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова»

УСПЕНСКАЯ Ирина Александровна

15.06.2023

Контактные данные:

тел.: 7(495) 939 12 05, e-mail: ira@td.chem.msu.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.04 - Физическая химия (химические науки)

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП–1, ул. Ленинские горы, 1, стр.3,

тел.: 7(495) 939 12 05, e-mail: ira@td.chem.msu.ru

