

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»

За последние десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) прочно вошли в нашу повседневную жизнь, практически полностью заняв нишу накопителей энергии для разнообразных мобильных устройств, от карманных гаджетов до транспортных средств. Наряду с такими техническими характеристиками аккумуляторов, как емкость и циклическая стабильность, все больше внимания уделяется вопросам, связанным с безопасностью их эксплуатации. В процессе заряда и разряда в химически активных компонентах аккумуляторов протекают сложные процессы, способные вызывать в определенных условиях значительный саморазогрев и возгорание. Эта проблема хотя и давно известна, но до сих пор (несмотря на многочисленные исследования) полностью не решена. Широкая номенклатура используемых в конструкции ЛИА анодных и катодных материалов, электролитов, а также их комбинаций, изменение их химических свойств в зависимости от степени заряда сильно осложняют поиск решения. Отдельная задача – оценка безопасности нового класса натрий-ионных аккумуляторов (НИА), имеющих ряд существенных преимуществ перед ЛИА, в первую очередь, для стационарных систем хранения электроэнергии. Диссертационная работа Р. Р. Самигуллина, посвященная сравнительной оценке термической стабильности компонентов обоих типов металл-ионных аккумуляторов (МИА), обладает бесспорной актуальностью, особенно принимая во внимание интенсивное развитие соответствующего производства в Российской Федерации.

Основное содержание диссертации предваряется коротким введением и изложено в традиционном формате, включающем литературный обзор, описание объектов и методов исследования, представление экспериментальных результатов, их обобщающее обсуждение и выводы. Литературный обзор главным образом ориентирован на представление имеющихся данных о составе, фазовых превращениях и термической стабильности материалов, используемых в МИА. Для тех, кто не является узким специалистом в данной области, было бы полезным подробнее остановиться на более общих вопросах о конструкции аккумуляторов, в частности отметить, что катодные и анодные материалы используются не в чистом виде, а в форме композитов с полимерным связующим и электропроводящим наполнителем. Еще одно замечание касается отсутствия некой итоговой таблицы, суммирующей ранее полученные данные и наглядно демонстрирующей те области, где требуются дополнительные детальные исследования.

Раздел "Экспериментальная часть" дает представление об большом объеме и сложности выполненных исследований: 25 объектов, химически активных и требующих проведения всех операций в перчаточном боксе, *in situ* рентгеновский дифракционный анализ, прецизионный ДСК анализ в герметичных тиглях высокого давления. Все это требует разработки специфических методик и свидетельствует о высокой экспериментаторской квалификации диссертанта, а также о достоверности столь скрупулезно проведенных исследований.

В основной главе диссертации изложены полученные в ходе работы результаты для каждой группы материалов: анодные и катодные материалы для ЛИА и НИА, электролиты, и их комбинации. Принимая во внимание обширный массив экспериментальных данных, очень полезным представляется включение в эту главу отдельного раздела, эти данные обобщающего. Такое своего рода заключение не только позволяет в сжатой форме описать общие закономерности в изменении термической стабильности

изученных материалов в зависимости от их состава и структуры, но и сформулировать наиболее перспективное направление в развитии МИА, а именно – использование твердотельных электролитов на основе полимерных и керамических материалов. Это важная в практическом плане рекомендация базируется на, по всей видимости, главном итоге выполненной работы: источником самых интенсивных экзотермических процессов, снижающих термическую стабильность МИА и представляющих особую угрозу безопасности их эксплуатации, является взаимодействие заряженных анодных материалов с жидким электролитом. В целом сам факт заметного влияния электролита на стабильность электродных материалов свидетельствует о сложном механизме протекающих при нагреве процессов, которые по своей природе весьма далеки от простого термического разложения.

К безусловным достоинствам работы можно отнести проведенный диссертантом комплексный анализ термической устойчивости электролитов и электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. НИА находятся сейчас в стадии разработки, информация по свойствам их компонентов крайне ограничена (в отличие от ЛИА), и полученные сведения имеют приоритетный характер.

Если достоверность результатов исследования обоснована применением современных аналитических методов и оригинальных авторских методик, упомянутых выше, то о высоком научном уровне этих результатов свидетельствуют публикации в высокорейтинговых международных изданиях. Замечания оппонента относятся, скорее, к форме представления данных в диссертации и используемой автором терминологии.

1. При изучении термической стабильности комбинаций "электрод - электролит" было выбрано фиксированное (1:1) соотношение компонентов, и величины измеренных тепловых эффектов относились к 1 г электродного материала. Согласно выводам автора, электролит в данных процессах выступал не в качестве инертной среды, а был полноправным реагентом. В таком случае насколько корректным является сравнение с данными для

"сухих" электродных материалов? Такое сравнение обосновано лишь тогда, когда значения, полученные в бинарных системах и пересчитанные на электродный материал, воспроизводятся при разном соотношении компонентов. Проводились ли подобные тестовые эксперименты?

2. В качестве электродных материалов в работе реально были использованы композиты, содержащие дополнительно полимерное связующее и углеродный наполнитель для повышения электропроводности. Лишь в некоторых случаях автор отмечает участие этих компонентов в термических процессах. Строго говоря, даже если нет прямых подтверждений такого участия, применение термина "термическое разложение" к одному из компонентов не вполне правомерно. Особенно когда речь идет о комбинации "электрод - электролит".

3. Для описания состояния электродного материала на разных стадиях заряда/разряда автор использует разные характеристики: химический состав, электрический потенциал, емкость. Хотя эти параметры, очевидно, взаимосвязаны, выбор одного, например, состава, сильно облегчил бы чтение диссертации.

4. В общем случае для описания пика на кривых ДСК используются три характеристических значения: начальная и конечная температуры, отвечающие отклонению и обратному выходу на базовую линию, и температура экстремума. В диссертации во многих случаях не конкретизируется, о какой температуре идет речь. По всей видимости, основной характеристикой термической стабильности материала является начальная температура химического взаимодействия ("разложения"). Какой смысл автор вкладывает в значение "температуры пика"?

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 химической технологии и новых материалов химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова»

КЛЯМКИН Семен Нисонович



Контактные данные:

тел.: 7(495) 939 45 76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела (химические науки)

Адрес места работы:

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

тел.: 7(495) 939 45 76, e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Подпись сотрудника Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова» С.Н. Клямкина удостоверяю.

