

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»

Термин «металл-ионные аккумуляторы» стал получать широкое распространение не так давно. Связанно это с тем, что за последнее десятилетие стало окончательно ясно, что одним лишь типом литий-ионных электрохимических систем не закрыть все больше растущие и разнообразные потребности техники. В связи с этим в области литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) наблюдается все большая диверсификация: сегодня ЛИА – это огромная группа различных аккумуляторов, среди которых и высокоэнергоемкие, и высокомошные, и с увеличенным ресурсом, и низкотемпературные и др.). Много внимания уделяют и проблемам устойчивого развития и сырьевой независимости, в связи с чем к ЛИА добавилось еще одно большое семейство перезаряжаемых ХИТ – натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые вместе теперь именуют металл-ионными (МИА). Гонка за улучшением удельных параметров МИА (главным образом, удельного запаса энергии) неминуемо ставит на первый план проблему пожароопасности МИА. Аварии с ЛИА происходят все чаще, что связано не только с общим ростом их количества вокруг нас, но и с использованием материалов, позволяющих запасать все больше энергии, однако имеющих ограниченную термическую стабильность. Повышение безопасности эксплуатации МИА неизбежно требует систематического анализа термических характеристик используемых при разработке материалов, что делает данную работу крайне актуальной.

На первый взгляд, часть работы может показаться повторением уже описанного в литературе. Автор сам отмечает, что термическая стабильность многих материалов для ЛИА подробно изучена, и приводит свидетельства

этому в литературном обзоре. Однако следует отметить, что даже для материалов и электролитов ЛИА многие исследователи выполняли анализ по-разному, что делает сравнение результатов затруднительным. В этом смысле автор проделал очень важную работу, в которой в одинаковых условия сопоставил термическое поведение широкого класса материалов как для ЛИА, так и для НИА. Следует также сказать, что для многих материалов НИА автор впервые получил важные термоаналитические сведения и сделал выводы о взаимосвязи химического состава, кристаллической структуры и термической стабильности электродных материалов, извлеченных из заряженных макетов аккумуляторов, что обуславливает новизну представленной работы. Исследования были выполнены на современном уровне, с использованием современного оборудования; полученные результаты аккуратно проанализированы, поэтому достоверность и обоснованность выводов не вызывает сомнения.

Текст работы хорошо структурирован и легко читается. Несмотря на достаточно лаконичное изложение видно, что объем проделанной работы крайне велик – рассмотрено термическое поведение более 10 различных классов электродных материалов для ЛИА и НИА, более 10 различных составов электролитов, а также комбинации исследованных материалов с некоторыми электролитами.

Несмотря на положительное впечатление от работы, возник ряд вопросов, комментариев и замечаний:

1. На стр. 14 автор утверждает, что «основным методом изучения термической стабильности материалов МИА является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данный метод позволяет точно определить температуру фазового перехода (наибольший интерес представляет температура начала разложения материала)». Однако, разложение различных материалов – это химические реакции, а не фазовые переходы. И если для фазовых превращений данные ДСК интерпретируются достаточно

однозначно, то для химических процессов как правило нет как таковой температуры начала процесса, а есть лишь зависимость его скорости от температуры. В связи с этим важную роль играет скорость нагрева. Почему автор выбрал именно такую скорость нагрева (5К/мин) в своих экспериментах? Были ли предприняты попытки проведения термоаналитических экспериментов при других скоростях?

2. Неоднократно в тексте работы (стр. 31, 42, 60, 67, 71, 95) поливинилиденфторид (ПВДФ), зачастую используемые как в промышленно производимых аккумуляторах, так и в лабораторных макетах в качестве полимерного связующего, называют «материалом наполнителя». Непонятно, откуда автор взял такое название.
3. В экспериментальной части указано, что для термического анализа электроды после электрохимических экспериментов были изъяты из электрохимической ячейки, промыты с помощью диметилкарбоната, высушены в вакууме. При этом автор в литературном обзоре упоминает, что промывание углеродных отрицательных электродов может приводить к нарушению слоя SEI. Почему тогда был выбран такой экспериментальный подход?
4. Для некоторых образцов катодных материалов НИА (см. например, рис. 42) автор указывает содержание натрия после его «экстракции» из структуры. Однако в тексте работы не поясняется, как определено содержание натрия, указанное в формулах. Это значения, рассчитанные из гальваностатических экспериментов, или они получены независимыми методами? Почему, например, для NFM такие данные приведены, а для фторидофосфатов (рис. 45) указан лишь потенциал, до которого был выполнен заряд?
5. Автор отмечает, что в литературе нет информации о термической стабильности соединений $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$. При этом в работе

проводится анализ оксофторидофосфат, а фторидофосфат $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ обойден стороной. В чем причина?

6. Автор показал, что денатрированный NFM разлагается до простых оксидов, в то время как литиевые аналоги (NMC) образуют шпинели, за счет чего тепловыделение меньше. Однако при тепловом разгоне крупных ЛИА температуры таковы, что и фазы шпинели подвергаются дальнейшему разложению до оксидов. В этом контексте, является ли невозможность образовывать шпинельные фазы недостатком в случае натриевой системы?
7. Дифракционный анализ показывает заметное количество фазы NaF после разложения оксидных катодных материалов НИА в ходе ДСК анализа. (рис. 43). Автор при этом не комментирует, откуда берутся фториды при разложении оксидного материала. При этом разложение NFM 111 в присутствии фторсодержащего электролита приводит к NaFeF_3 , а не NaF (рис. 72). Чем вызвана разница?
8. В работе показано, что извлечение натрия из структуры $\text{Na}_3(\text{V},\text{Mn})(\text{PO}_4)_3$ при более высоком потенциале (напряжение 4.5 вместо 3.8 В) приводит к более высокому тепловыделению впоследствии. Для незамещенного ванадием состава автор связывает это с более реакционно-способным слоем SEI. Выполнялась ли хотя бы грубая оценка количества образующегося SEI? Могло ли его разложение в действительности дать заметный прирост тепловыделения?

Помимо этого, есть небольшое количество технических недочетов: в тексте встречаются опечатки, в одном месте встретилась ошибка в формуле (« $\text{Na}_{3-x}\text{V}(\text{PO}_4)_3$ » на стр. 59). Странно выглядят штрих-диаграммы на рисунках с результатами дифракции (вероятно, их стоило отобразить более тонкими линиями).

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:

кандидат химических наук
заведующий лабораторией химических источников тока Федерального
исследовательского центра химической физики имени Н.Н.Семенова
Российской академии наук

ИТКИС Даниил Михайлович



19 июня 2023

Контактные данные:

тел.: 7(495) 939 79 59, e-mail: d.itkis@chph.ras.ru;

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.21 – Химия твердого тела, 02.00.05 – Электрохимия

Адрес места работы:

119991, Москва, ул. Косыгина, 4,

тел.: 7(495) 939 79 59, e-mail: d.itkis@chph.ras.ru

Подпись сотрудника Федерального исследовательского центра химической физики имени Н.Н.Семенова Российской академии наук Д.М. Иткиса удостоверяю:

учёный секретарь ФИЦ ХФ РАН



Д.М. Иткис