

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

о диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук

Визгалова Виктора Анатольевича

на тему: «Твёрдые электролиты $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON для литиевых химических источников тока»

по специальности 02.00.21 – химия твёрдого тела

Литий-ионные аккумуляторы, представляющие энергетическую основу современной портативной электронной аппаратуры, достигли к настоящему времени высокой степени совершенства. Их значение для человечества подчёркивается присуждением Нобелевской премии по химии 2019г. Но прогресс цивилизации диктует необходимость дальнейшего улучшения характеристик аккумуляторов, и в научном сообществе всё настойчивее обсуждается проблема «пост-литий-ионных» источников тока, среди которых особое значение отводится литий-серным и литий-кислородным (литий-воздушным) аккумуляторам. Ключевой проблемой создания эффективных литий-серных и литий-воздушных аккумуляторов является проблема твёрдого электролита с проводимостью по ионам лития, причём преимущество здесь отводится неорганическим (керамическим) электролитам. Использование твёрдого электролита взамен традиционных жидких растворов позволяет также рассматривать возможности создания аккумуляторов с отрицательным электродам на основе металлического лития, энергоёмкость которых принципиально превышает энергоёмкость литий-ионных аккумуляторов. Диссертационная работа В.А. Визгалова посвящена исследованиям и разработке литий-проводящих мембран твёрдого электролита со структурой NASICON, так что **актуальность** этой работы не вызывает никаких сомнений. Актуальность и важность диссертации В.А. Визгалова подтверждается также тем обстоятельством, что работа была поддержана Сколковским институтом науки и технологии и Советом по грантам Президента Российской Федерации (МК-7167.2015.3).

Диссертационная работа выполнена на кафедре неорганической химии Московского государственного университета под руководством признанных авторитетов в области электрохимического материаловедения д.х.н. Л.В. Яшиной и к.х.н. Д.М.Иткиса, что само по себе уже гарантирует **высокий экспериментальный уровень** работы, **достоверность и надёжность** полученных результатов. Кроме использования возможностей экспериментальной базы Московского университета В.А. Визгалов организовал также плодотворную научную кооперацию с синхротронным центром BESSY 2 (Берлин, ФРГ),

синхротронным центром Elettra (Триест, Италия), а также с Объединённым институтом ядерных исследований. Таким образом, при выполнении диссертационной работы В.А. Визгалов проявил себя не только талантливым экспериментатором, но и организатором научного сотрудничества. Основные экспериментальные результаты получены с использованием разнообразных современных методов физико-химического (термогравиметрический и дифференциальный термогравиметрический анализ, дилатометрия, электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская дифракция и дифракция нейтронов, малоугловое рассеяние нейтронов, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния) и электрохимического (спектроскопия электрохимического импеданса, вольтамперометрия, гальваностатические измерения) исследования. Корректное применение указанных методов также обеспечивает высокую **надежность** полученных экспериментальных результатов. **Достоверность** полученных результатов подтверждается также их согласием с сопоставимыми литературными данными.

Наиболее интересные и важные результаты работы В.А. Визгалова, по мнению оппонента, сводятся к следующему.

1. Разработана лабораторная методика синтеза литий-проводящих керамических электролитов состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON с добавками оксида иттрия. Такие электролиты обладают значительно более высокой ионной проводимостью, чем стекло состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Обнаружена экстремальная зависимость ионной проводимости керамики от содержания оксида иттрия.

2. Разработана лабораторная методика изготовления тонких плёнок керамического электролита методом плёночного литья. При разработке этой методики установлено влияние исходного состава и технологического режима синтеза на свойства плёночных электролитов, что позволяет оптимизировать технологию по различным параметрам.

3. Экспериментально доказана применимость разработанных мембран в литий-воздушных источниках тока.

Другие результаты диссертации имеют более частное значение, но также представляют определённый интерес.

Научная значимость диссертационной работы В.А. Визгалова определяется именно этими основными результатами. Все эти результаты отличаются **новизной**.

Диссертационная работа В.А. Визгалова представляет собой фундаментальное научное исследование. **Практическая значимость** этой работы (как и практическая значимость всех фундаментальных исследований) в полной мере будет оценена только в более или менее отдаленном будущем. В то же время, по результатам работы уже получены три патента (в Европе, США и России), что является признанием её практической значимости.

Структура диссертации В.А. Визгалова традиционна. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка из 166 использованных литературных источников. Материал работы изложен на 134 страницах и содержит 94 рисунка и 6 таблиц.

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы её цель и задачи, отмечены научная новизна и теоретическая и практическая значимость исследования, а также положения, выносимые на защиту, указаны основные объекты и методы исследования, приводятся данные о публикациях по теме диссертации и по её апробации, очерчен личный вклад диссертанта.

Глава 1 представляет собой довольно подробный литературный обзор (42 страницы или около 1/3 от всего объёма диссертации), состоящий из пяти разделов, в которых очерчено место твёрдых электролитов в литий-воздушных и литий-серных аккумуляторах, описаны различные твёрдые электролиты с проводимостью по ионам лития, подробно рассмотрены системы со структурой NASICON, а также описаны методы кристаллизации и модификации стёкол. В последнем разделе главы 1 приведены выводы из литературного обзора, обосновывающие цели и выбор объектов диссертационного исследования. Содержание литературного обзора адекватно теме диссертации. Обзор дает представление о современном состоянии рассматриваемой проблемы, и в то же время, свидетельствует о хорошей подготовке автора и его способности работать с научной литературой.

Глава 2 посвящена описанию объектов и методов эксперимента. Здесь подробно описаны методики синтеза керамических мембран и тонкопленочных электролитов, а также описаны методики физико-химического и электрохимического исследования синтезированных материалов. В целом глава 2 позволяет составить полное и правильное представление о методике экспериментальных исследований и оценить достоверность полученных результатов.

Глава 3 – это основная часть диссертации. В ней описаны результаты исследования процессов синтеза керамических электролитов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON и особенности допирования таких электролитов элементарным золотом или

оксидом иттрия. Приводятся также результаты работ по применению технологии плёночного лития для приготовления тонкоплёночных (толщиной от 20 до 200 мкм) твёрдых электролитов с проводимостью по ионам лития, представляющих особый интерес для разрабатываемых литий-воздушных аккумуляторов.

В главе 4 приводятся данные о практическом применении разработанных твёрдых электролитов: описаны исследования газовой и жидкостной проницаемости мембран твердого электролита, а также приведены примеры использования полученных мембран на основе керамики $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, допированной оксидом иттрия, в литий-воздушных источниках тока.

Общие выводы адекватно отражают экспериментальные результаты.

Замечания по диссертации.

1. В разделе 3.1.2 показано, что ионная проводимость керамики $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с добавкой золота сильно зависит от времени кристаллизации; не ясно, почему не исследована такая же зависимость для образцов без добавок золота.

2. При анализе данных спектроскопии электрохимического импеданса для исследуемого стекла использована эквивалентная схема из параллельных ёмкости и сопротивления (рис. 3.2). В этом случае сопротивление находится из пересечения низкочастотной части годографа с осью абсцисс, чего не показано на рисунке. Не ясно, как из этого рисунка было определено сопротивление утечки и как было рассчитано удельное сопротивление материала электролита. Кроме того, годограф для такой эквивалентной схемы представляет идеальную полуокружность, а годограф на рис.3.2 далёк от полуокружности, что ставит под сомнение применимость данной эквивалентной схемы.

3. При анализе данных спектроскопии электрохимического импеданса для ячейки с керамикой $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, допированной оксидом иттрия, и золотыми блокирующими электродами на годографе (рис. 3.24) обнаружена наклонная прямая, которая отнесена к диффузии, но нигде не указано, к диффузии какого вещества (каких частиц) и в какой среде это относится. Кроме того, угол наклона прямого участка годографа сильно отличается от 45° , что не свидетельствует о диффузионной природе процесса.

4. Из сопоставления годографов для систем с керамикой, допированной и не допированной оксидом иттрия (рис. 3.25) сделан вывод о том, что наличие оксида иттрия приводит к улучшению межзёрненного контакта, однако не приведены данные о соответствующем элементе $R_{\text{мз}}$ (эквивалентная схема на рис. 3.6) и не указано, как он был рассчитан.

5. Работа не свободна от редакционных, стилистических и иных погрешностей. Так, автор говорит о «литий-металлических системах», не указывая, что это такое; так же на стр. 11 упоминается «поляризация электролита»; вместо обозначения размерности проводимости «См» используется недопустимое Ом^{-1} ; в разделе 2.2.8 указано, что измерения проводили в диапазоне температур от -30 до $+30$ °С, но дальше приводятся результаты только для температур от -23 до $+22$ °С; зависимость проводимости σ от абсолютной температуры T выражена на рис. 1.10 в координатах $\lg \sigma T$, $1000/T$, а на рис. 3.49 в координатах $\lg \sigma$, $1000/T$; по тексту встречаются разные обозначения одной и той же величины, напр., R_b и $R_{об}$, R_{gb} $R_{мз}$; данные рис. 3.47 не согласуются с данными рис. 3.49. Встречаются невыправленные опечатки.

Отмеченные недостатки носят частный характер и не снижают общую высокую оценку диссертации. Работа В.А. Визгалова вносит существенный вклад в разработку новых электролитных материалов для литий-серных и литий-воздушных аккумуляторов. Результаты этой работы представляют интерес и будут полезны для Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Института химии твёрдого тела УрО РАН, Института проблем химической физики РАН, Национального исследовательского университета (МЭИ), для Саратовского государственного университета, Московского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева, Сколковского института науки и технологий и других исследовательских организаций.

Основное содержание диссертационной работы В.А. Визгалова опубликовано в авторитетных международных журналах и докладывалось и обсуждалось на представительных международных конференциях. Материалы диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе по специальностям «Неорганическая химия», «Химия твёрдого тела» и «Технология производства химических источников тока». Автореферат адекватно отражает содержание диссертации.

Вместе с тем, указанные выше замечания не умаляют значимости диссертационного исследования В.А. Визгалова «Твёрдые электролиты $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON для литиевых химических источников тока». Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 02.00.21 – «химия твердого тела» (по химическим наукам) и критериям, определенным пп. 2.1–2.5 "Положения о присуждении ученых степеней в

Московском государственном университете имени М. В. Ломоносова", а также оформлена согласно положениям № 5, 6 «Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова. Таким образом, соискатель Визгалов Виктор Анатольевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «химия твёрдого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук профессор
главный научный сотрудник
лаборатории процессов в химических источниках тока
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук
Скундин Александр Мордухаевич


02.12.19

Контактные данные:

Тел.: +7(910)4154337; e-mail: askundin@mail.ru
Специальность по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:
02.00.05 – электрохимия

Адрес места работы:

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина
Российской академии наук, лаборатория процессов в химических источниках тока
Тел.: 8(495)952-14-38; e-mail: askundin@mail.ru

Подпись сотрудника А.М.Скундина заверяю:

Учёный секретарь
Института физической химии и
электрохимии им А.Н.Фрумкина
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская