

Заключение диссертационного совета МГУ.014.8

по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «30» июня 2023 г. № 138

О присуждении Самигуллина Руслану Ринатовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Термическая стабильность материалов для металл–ионных аккумуляторов» по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом «19» мая 2023 г., протокол № 135.

Соискатель Самигуллин Руслан Ринатович, 1994 года рождения, в 2018 году окончил специалитет Физико–технологического института Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», а в 2022 году окончил аспирантуру химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» по направлению «Химические науки».

С января 2020 года по настоящее время соискатель работает младшим научным сотрудником на кафедре электрохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Диссертация выполнена на кафедрах неорганической химии и электрохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Научные руководители:

доктор химических наук, член–корреспондент РАН Антипов Евгений Викторович, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», заведующий кафедрой электрохимии химического факультета;

кандидат химических наук Дрожжин Олег Андреевич, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ведущий научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета.

Официальные оппоненты:

Успенская Ирина Александровна – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», профессор кафедры физической химии химического факультета;

Клямкин Семен Нисонович – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», профессор кафедры химической технологии и новых материалов химического факультета;

Иткис Даниил Михайлович – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н.Семенова Российской академии наук, заведующий лабораторией химических источников тока
дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 9 опубликованных работ, из них по теме диссертации 5 работ, в том числе 3 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

1. **Samigullin R.R.**, Drozhzhin O.A., Antipov E.V. Comparative Study of the Thermal Stability of Electrode Materials for Li–Ion and Na–Ion Batteries // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. V. 5. № 1. P. 14–19. Импакт–фактор – 6,959 (WoS), доля участия – 70%

2. Drozhzhin O.A., Grigoryev V.V., Alekseeva A.M., **Samigullin R.R.**, Aksyonov A.D., Boytsova O.V., Chernyshov D.Y., Shapovalov V.V., Guda A.A., Soldatov A.V., Stevenson K.J., Abakumov A.M., Antipov E.V. Revisited $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ as an Anode Material for Advanced Li–Ion Batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 13. № 47. P. 56366–56374. Импакт–фактор– 10,383 (WoS), доля участия – 25%.

3. **Samigullin R.R.**, Zakharkin M.V., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. Thermal stability of NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for sodium-ion battery // *Energies*. 2023. V. 16. № 7. P. 3051. Импакт-фактор– 3,252 (WoS), доля участия – 60%.

На диссертацию и автореферат поступило 6 дополнительных отзывов, все положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что

- Успенская Ирина Александровна является специалистом в области физической химии, включая термоаналитические аспекты;
- Клямкин Семен Нисонович является специалистом в области химии твердого тела, в том числе в вопросах, связанных с термодинамическими и структурными особенностями фазовых превращений в многокомпонентных системах;
- Иткис Даниил Михайлович является специалистом в химии материалов для металл-ионных аккумуляторов, в частности литий- и натрий-ионных аккумуляторов, которым посвящена диссертационная работа.

Значительная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к теме рассмотренной диссертации. Публикации оппонентов посвящены изучению термодинамических и кинетических параметров фазовых превращений в многокомпонентных системах, исследованию структурных трансформаций в неорганических материалах при различных температурах, а также поиску и изучению перспективных материалов для металл-ионных аккумуляторов.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решены вопросы, имеющие значение для развития химии твердого тела:

- Впервые проведены термоаналитические исследования (определены температурные интервалы и величины экзотермического эффекта разложения) ряда электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов (МИА) в заряженном состоянии;
- Установлена взаимосвязь химического состава, кристаллической структуры и

термической стабильности заряженных электродных материалов МИА;

– Впервые определена термическая стабильность электролитов натрий–ионных аккумуляторов (НИА) различного состава, а также комбинаций «электрод–электролит»;

– Впервые получены данные о фазовых трансформациях заряженных электродных материалов НИА при повышенных температурах. Показано, что замещение V на Mn в катодном материале $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3$ снижает его термическую устойчивость.

Практическая значимость работы Самигуллина Р.Р. заключается в том, что на основании анализа дифракционных и калориметрических данных, выявлены наиболее перспективные материалы и электролиты для практического использования в литий–ионных аккумуляторах (ЛИА) и НИА с учетом требований к безопасности устройств. В частности, полученные закономерности могут быть использованы при разработке более безопасных новых электрохимических систем в рамках металл–ионной технологии накопления электрической энергии.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о личном вкладе автора в науку и содержат новые научные результаты, а именно:

– Установлена взаимосвязь температуры начала разложения, а также величины соответствующего теплового эффекта термического разложения заряженных электродных материалов с их химическим составом и кристаллической структурой:

- Полианионные фосфатные материалы с каркасным типом структуры имеют более высокую термическую стабильность по сравнению со слоистыми оксидами как в литий–ионной, так и в натрий–ионной системе;

- Увеличение содержания никеля и железа приводит к уменьшению стабильности заряженного оксида по сравнению с материалом, содержащего эквимолярное количество переходных металлов, в то время как увеличение доли марганца имеет обратный эффект. В случае с фосфатными материалами со структурой NASICON, замещение ванадия на марганец приводит к уменьшению термической стабильности материала;

- Ванадий–содержащие фосфатные катодные материалы НИА в заряженном виде проявляют высокую термическую стабильность в отсутствие электролита, однако его присутствие значительно уменьшает устойчивость материалов в связи с особенностями взаимодействия ванадия в высоких степенях окисления и органических растворителей;

- Анодные материалы для металл–ионных аккумуляторов на основе углерода демонстрируют низкую термическую устойчивость по сравнению с катодными.

– Выявлены особенности термического разложения, в т.ч. фазовые превращения при повышенных температурах ряда заряженных электродных материалов и электролитов ЛИА и НИА, а также комбинаций «электрод–электролит».

На заседании 30 июня 2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Самигуллину Р.Р. ученую степень кандидата химических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 9 докторов наук по специальности 1.4.15 «Химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 20, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Заместитель председателя
диссертационного совета
д.х.н., член–корр. РАН

Гудилин Е.А.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

Хасанова Н.Р.

«30» июня 2023 г.