

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Михельсона Константина Николаевича о диссертации **Каменского Михаила Александровича** на тему «Электрохимические свойства катодных материалов на основе оксидов марганца для водных цинк-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующие позиции среди энергозапасующих устройств. Однако постепенное сокращение запасов лития заставляет искать как альтернативные материалы для аккумуляторов, так и пути их создания. Появился даже термин «пост-литиевая эра». Поэтому актуальность работы Михаила Александровича Каменского, посвященной разработке и исследованию катодных материалов на основе оксидов марганца для водных цинк-ионных аккумуляторов не вызывает сомнения.

Диссертантом проанализирован и использован в работе большой объем научной и научно-технической информации, представленной в современной литературе. Систематическое исследование, проведенное М.А. Каменским, логично спланировано и организовано, применены разнообразные методы электрохимии и материаловедения. По результатам работы опубликованы 4 научные статьи в ведущих отечественных и международных журналах по электрохимической тематике, сделано 7 докладов на научных конференциях.

В работе получено большое количество новых результатов, достоверность которых не вызывает сомнений.

Практически важными результатами работы являются полученные Автором данные о роли морфологии частиц оксида марганца, наличия и природы модификатора на основе проводящего полимера, состава водного электролита на функциональные свойства катодных материалов на основе оксидов марганца. В отношении цинк-литиевых аккумуляторов получены данные о влиянии добавки катионов Mn^{2+} в раствор электролита с целью подавления растворения катодного материала в ходе циклирования. К важнейшим практическим результатам, на мой взгляд, относится выявление оптимального по своим параметрам катодного материала на основе диоксида марганца. Таким оказался MnO_2 с покрытием PEDOT-PSS, показавший лучшую удельную емкость в смысле ее величины и стабильности.

Работа характеризуется также значительной академической значимостью.

Проанализировано электрохимическое поведение системы цинк-двуокись марганца в зависимости от состава электролита, показана необходимость присутствия обоих типов катионов (Zn^{2+} и Mn^{2+}) для получения стабильного и воспроизводимого электрохимического отклика системы. Установлен факт интеркаляции катионов щелочных металлов (Li^+ , Na^+) в структуру $LiMn_2O_4$. Предложена новая гипотеза для объяснения механизма электрохимических процессов в MnO_2 -катадах в смешанных цинк- и марганец-содержащих сульфатных электролитах. В этом отношении привлекает то, что Диссертант прямо пишет, что некоторые нюансы предложенного объяснения остаются открытыми. Такая честность и самокритичность делают честь как самому соискателю, так и его работе.

При чтении текста диссертации возникло около двух десятков вопросов, на которые Диссертант дал исчерпывающие и убедительные ответы. Тем не менее, некоторые из этих вопросов я хочу озвучить в ходе процедуры защиты, чтобы Соискатель имел возможность ответить на них публично.

Вопросы

1. Стр. 19 обзора литературных данных. Чем обусловлена более высокая емкость графитового анода ($273 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ для K^+ и $35 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ для Na^+)?

2. Стр. 49, 50 экспериментальной части. Описывается синтез материала, не ясно остается ли сульфат калия в растворе, не загрязняет ли получаемый порошок? Там же далее, не ясно насколько полно испаряется метилпирролидон, от него бывает трудно избавиться.
3. Стр. 54. Вопрос-замечание. Стоило бы прямо объяснить выбор потенциалов, при которых проводились измерения импеданса. Догадаться можно, но лучше давать такие данные прямо в тексте.
4. Стр. 62. Чем объясняется разница в начальной удельной емкости материалов для тройного и двойного электролита?
5. Рис. 26. Вопрос-замечание. Утверждение о параллельности линий не убедительно.
6. Стр. 83 Указано: «присутствие полимера снижает сопротивление переносу заряда, что объясняется высокой проводимостью PEDOT» - вопрос, о чем здесь идет речь? Вопрос вызван тем, что проводимость – свойство материала, связанное с концентрацией и подвижностью заряженных частиц в объеме, тогда как термин «сопротивление переносу заряда» обычно относят к границе раздела фаз.

В работе также есть некоторые стилистические неточности.

1. По поводу предложенной новой гипотезы для объяснения механизма электрохимических процессов, протекающих в $Zn//MnO_2$ системе, как во Введении, так и в Выводах говорится о новой гипотезе, после чего она излагается в стиле констатации, как если бы речь шла об известном факте. Для ясности стоило бы написать, что «Гипотеза заключается в том, что – и далее привести ее положения
2. Фраза на стр. 63 «улучшение свойств катодных материалов на основе LMO путем добавления в состав электролита соли марганца приводит к увеличению возможно в ограниченном диапазоне плотностей тока» не вполне понятна, видимо не отредактирована.

Высказанные вопросы и замечания не затрагивают основной идеи работы, сути полученных результатов, и никоим образом не ставят под сомнение сделанные Автором выводы. Поставленные цели – как практические, так и фундаментальные, достигнуты.

Диссертация **Каменского Михаила Александровича** на тему: «Электрохимические свойства катодных материалов на основе оксидов марганца для водных цинк-ионных аккумуляторов» **соответствует** основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», **соискатель Каменский Михаил Александрович заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 1.4.6. Электрохимия. Нарушения пунктов 9 и 11 указанного Порядка в диссертации не обнаружены.

Председатель диссертационного совета
Доктор химических наук,
профессор, Институт химии СПбГУ



К.Н. Михельсон

Дата 27-е марта 2025 г.