

Минобрнауки России



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
(ИФХЭ РАН)

Ленинский проспект, д. 31, корп. 4. Москва. 119071.  
Тел. (495) 955-46-01; Факс: (495) 952-53-08; E-mail: dir@phyche.ac.ru; http://www.phyche.ac.ru  
ОКПО 02699292; ОГРН 1037739294230; ИНН/КПП 7725046608/772501001

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Института физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
член-корреспондент РАН  
доктор химических наук, профессор

А.К. Буряк



« 25 » марта 2025 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Каменского Михаила Александровича «Электрохимические свойства катодных материалов на основе оксидов марганца для водных цинк-ионных аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6. Электрохимия

**Актуальность и основное направление исследований.** Основным направлением развития источников тока в последнее время стало создание различных устройств так называемой «пост-литий-ионной эпохи». Среди таких устройств особое место занимают металл-ионные аккумуляторы с водным электролитом, перспективы развития которых до сих пор остаются дискуссионными. Диссертационная работа М.А. Каменского посвящена исследованию процессов в цинк-ионных аккумуляторах с положительным электродом на основе оксидов марганца. Несмотря на то, что исследованиям таких аккумуляторов посвящено в последнее десятилетие достаточно много работ, важнейшие принципиальные вопросы их функционирования до сих пор остаются нерешенными. В этой связи работа М.А. Каменского, несомненно, актуальна.

**Структура диссертационной работы** традиционна. Работа состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы из 189 библиографических ссылок. Текст работы изложен на 134 страницах, включает 56 рисунков и 3 таблицы.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, описана степень её разработанности, сформулированы цели и задачи исследования, изложены научная новизна, практическая и теоретическая значимость полученных результатов, степень достоверности и апробация результатов, сформулированы личный вклад диссертанта, основные научные результаты, а также основные положения, выносимые на защиту,

**Первая глава** представляет литературный обзор, в котором приведены основные сведения об аккумуляторах, подробно описаны проблемы создания цинк-ионных аккумуляторов с водными электролитами, рассмотрены вопросы использования оксидов марганца в качестве активного материала положительных электродов, описаны различные варианты модификации диоксида марганца, в том числе, создание композитов с углеродными материалами и с проводящими полимерами, особо подробно обсужден механизм токообразующих реакций; отдельный раздел посвящён гибридным цинк-ионным аккумуляторам. Заключение литературного обзора позволяет обосновать выбор целей диссертационного исследования и основных направлений экспериментальной работы. В общем, литературный обзор свидетельствует о достаточной подготовленности автора к научно-исследовательской работе.

**Во второй главе** дана характеристика основных реактивов, использованных в работе, описаны методика гидротермального синтеза слоистого оксида марганца, а также методы анализа фазового состава, морфологии и элементного анализа, подробно описана методика осаждения поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDOT) на поверхность активных материалов. В этой же главе приводятся сведения об изготовлении активных масс и положительных электродов, а также подробности электрохимических исследований (гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия). Отдельный раздел посвящён электрохимической кварцевой микрогравиметрии.

**Третья глава** посвящена исследованиям активных материалов на основе литий-марганцевой шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , а также синтезу активных материалов на основе диоксида марганца и исследованиям их электрохимических свойств. Отдельные разделы посвящены исследованиям композитов диоксида марганца с PEDOT.

**В четвёртой главе** представлены результаты подробного исследования влияния состава электролита на электрохимические свойства активных материалов на основе диоксида марганца.

**Пятая глава** представляет наибольший теоретический интерес. В этой главе предпринята попытка выяснить механизм электродных реакций на положительном электроде в системе  $\text{Zn/MnO}_2$  с водными электролитами различного состава.

**Общие выводы** позволяют уяснить смысл и результаты диссертационной работы.

**Научная новизна работы.** В работе впервые показано, что в водных растворах не происходит обратимой интеркаляции ионов  $\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , в то же время возможна обратимая

интеркаляция ионов  $\text{Li}^+$  из смешанных растворов. Впервые установлена возможность обратимой интеркаляции ионов цинка в диоксид марганца из растворов, содержащих одновременно соли цинка и марганца, при том, что обратимая интеркаляция ионов цинка из растворов, не содержащих солей марганца, невозможна. Впервые получены и исследованы композитные материалы на основе диоксида марганца со слоистой структурой и PEDOT, в том числе, с применением покрытия на основе PEDOT: полистиролсульфонат (PSS).

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Предложен вариант механизма электрохимических процессов, протекающих в системе  $\text{Zn}/\text{MnO}_2$  в смешанных растворах сульфатов цинка и марганца. Предполагается, что в ходе катодного процесса происходят две параллельные реакции: совместная интеркаляция ионов цинка и водорода и диссоциация молекулы воды в составе гидратной оболочки катиона  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Это приводит к образованию основной соли  $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ZHS) на поверхности частиц  $\text{MnO}_2$ . Практическая значимость определяется тем, что были созданы положительные электроды цинк-ионного аккумулятора с водным электролитом, имеющие удельную обратимую ёмкость около 280 мАч/г при токе 300 мА/г и около 130 мАч/г при токе 2.0 А/г. К сожалению, из материалов диссертации не следует, что этот результат получил патентную защиту.

**Обоснованность научных положений и выводов.** Положения и выводы диссертационной работы достаточно обоснованы; исследования проведены на высоком научном уровне. Достоверность результатов диссертации обеспечивается тщательной разработкой экспериментальных методик, использованием современных приборов, а также согласованностью полученных в работе данных с сопоставимыми литературными данными.

Диссертация представляет собой завершённое научное исследование, выполненное на высоком научном и методическом уровне.

Результаты диссертационной работы М.А. Каменского представляют существенную научную значимость и могут быть использованы в научной работе широкого круга организаций, занимающихся исследованиями в области «пост-литий-ионных» источников тока.

Основные результаты диссертационного исследования М.А. Каменского прошли апробацию на 7 международных и российских конференций и опубликованы в открытой печати в 11 научных работах, в том числе четырёх статьях в рецензируемых научных журналах и изданиях, определённых ВАК для публикации основных научных результатов, и 7 тезисах докладов.

#### **Замечания по диссертационной работе М.А. Каменского**

1. В главе 1 подробно обсуждается вопрос о коинтеркаляции ионов цинка и водорода в диоксид марганца из сульфатного раствора, но совсем не рассматривается такой же процесс из хлоридного раствора применительно к хорошо изученным элементам Лекланше. (Хотя элементы Лекланше – это первичные источники тока, возможность их перезарядки подробно обсуждена в литературе).

2. При описании эксперимента в гл. 2 не объясняется, почему при изготовлении электродов из диоксида марганца использовалась подложка из титана, а для электродов с литий-марганцевой шпинелью – из стали. Кстати, в разделе 3.3.1 сказано, что электроды из диоксида марганца имели подложку из нержавеющей стали.

3. При анализе вольтамперограмм с двумя анодными или катодными пиками, а также гальваностатических кривых с двумя площадками было бы желательно привести уравнения соответствующих электродных реакций.

4. При описании механизма процессов на электродах на основе диоксида марганца большая роль отводится блокирующим слоям ZHS. Из текста на стр. 107 не вполне ясно, образуются ли такие слои в процессе разряда или в процессе заряда. Не ясно также, можно ли отождествить эти слои с обычными пассивными слоями SEI на положительных электродах литий-ионных аккумуляторов.

5. Хотя диссертация написана и оформлена очень хорошо, всё же встречаются редакционные и оформительские погрешности:

а) используются неудачные термины и выражения, например, «плотность энергии и мощности» вместо «удельная энергия и мощность»; «вследствие более быстрых кинетически побочных реакций взаимодействия металлов и следовых количеств воды» (стр. 4), «быстрая кинетика» (стр. 6), «прокаливание раствора» (стр. 44), «углеродная сажа», «потенциал открытой цепи» (стр. 89);

б) часто приводятся значения удельных величин, например, удельной ёмкости (мАч/г) для всего аккумулятора, без указания на какую массу проводилась нормировка – массу электродного материала, массу всего аккумулятора и т. д.;

в) часто используются значения энергии и мощности того или иного материала, хотя это неверно: энергию имеет электрохимическая система, состоящая из двух активных материалов, а индивидуальный материал характеризуется удельной ёмкостью;

г) по всему тексту положительный электрод аккумулятора назван катодом, а отрицательный – анодом, но это справедливо только для разряда аккумулятора, при заряде положительный электрод является анодом; в результате возникают недоразумения вроде «анодный процесс на катоде», «анодная реакция осаждения/растворения цинка»;

д) нельзя согласиться с утверждением «раствор хлорида аммония, который имеет щелочную среду за счет процесса гидролиза» (стр. 21); такой раствор имеет pH 5;

е) встречаются невыправленные опечатки («на ряду», стр. 4, 11; «в следствие», стр. 111)

ж) аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении, тем более что список сокращений приведен в конце текста

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение основные выводы диссертации.

**Заключение.** Диссертационная работа М.А. Каменского полностью удовлетворяет требованиям пп. 9, 10, 11 «Порядка присуждения ученой степени кандидата наук, ученой степени доктора наук в Санкт-Петербургском государственном университете», утвержденного Приказом по СПбГУ от 19 ноября 2021 г. № 11181/1, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук, как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для развития электрохимической энергетики.

Материалы диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.4.6 Электрохимия (п. 10), а её автор Каменский Михаил Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.6 Электрохимия.

Диссертационная работа обсуждена на заседании секции «Электрохимия» при Учёном совете ИФХЭ РАН 11 марта 2025 г., протокол № 2. Присутствовало на заседании 17 членов секции Учёного совета. Итоги голосования: «за» - 17 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Отзыв на диссертацию подготовили:

Главный научный сотрудник  
лаборатории процессов в химических источниках тока  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),  
доктор химических наук, профессор Скундин Александр Мордухаевич.

(Скундин А. М.)

Заведующая лабораторией процессов в химических источниках тока  
Федерального государственного бюджетного  
учреждения науки Институт физической химии  
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН),  
доктор химических наук, доцент Кулова Татьяна Львовна

(Кулова Т. Л.)

21 марта 2025 г.

Юридический адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4  
www.phyche.ac.ru  
Тел.: +7(495)955-45-93; +7 (495)952-14-38  
E-mail: tkulova@mail.ru

Личные подписи А.М. Скундина и Т.Л. Куловой заверяю:  
Секретарь Учёного совета ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук

2025 г.

Варшавская И.Г.

