

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Максимова Максима Юрьевича «Управление составом и свойствами никельсодержащих оксидных систем для твердотельных тонкопленочных аккумуляторов с использованием метода молекулярного наслаивания», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела

Актуальность темы исследования подтверждается интенсивным развитием химических источников тока, в частности, литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Причем уменьшение размеров устройств ставит перед разработчиками ЛИА новые задачи по уменьшению их размера. Метод молекулярного наслаивания, как показано в работе, может быть решением ряда проблем. Мотивация предлагаемых в диссертационной работе исследований обоснована, а сами исследования безусловно актуальны.

Действительно, автор доказательно обосновал перспективность применения метода молекулярного наслаивания в своей работе: это связано прежде всего с необходимостью нанесения равномерных и тонких покрытий на развитую 3D поверхность электродов для обеспечения емкостных и мощностных характеристик ЛИА. Анодные материалы ЛИА сегодня - это в основном углеродные материалы, которые по емкостным характеристикам проигрывают оксидам переходных металлов (ОПМ). Однако, использование ОПМ в классических ЛИА не развито в связи с низким циклическим ресурсом, что касается данной работы, то в ней продемонстрировано, как ни странно на первый взгляд, не падение удельной зарядно-разрядной емкости, а ее рост, который с использованием новых методических и технологических подходов был обоснован, исследован и объяснен. Задачи по созданию оксидных слоев для электродов ЛИА новы и достаточно сложны, поэтому считаю обоснованным, что на данной стадии они в основном изучались на плоских модельных электродах.

Содержание работы. Работа представлена в классическом варианте изложения, состоит из введения, пяти глав и заключения. При рассмотрении современных литий-ионных аккумуляторов отмечена необходимость определенной кристаллической структуры для обеспечения длительной работы электрохимической системы. Получение тонких слоев твердого электролита, судя по представленным экспериментальным исследованиям, позволяет обеспечить высокие скорости заряда и разряда тонкопленочного аккумулятора, что делает выбор метода получения покрытий обоснованным. Стоит отметить комплексный подход, в начале были детально исследованы и подобраны составы анодных материалов, с использованием которых в последующем были получены катодные материалы, также с применением метода молекулярного наслаивания.

Научная новизна работы. Действительно в представленной диссертационной работе развивается новое направление по применению метода молекулярного наслаивания для решения задач по созданию современных материалов литий-ионных аккумуляторов в тонкопленочном исполнении, которое можно квалифицировать как научное достижение.

Получение методом молекулярного наслаивания ранее не исследованных систем, а также анализ влияния химического состава покрытий на формирование побочного конверсионно-емкостного слоя (ПКС) в процессе электрохимических испытаний является существенным научным вкладом. Стоит отметить, что предложено несколько методических подходов по выявлению влияния отдельных составляющих тонких пленок на электрохимические характеристики.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации, подтверждается детальными исследованиями, которые достаточно полно изложены и обоснованы в представленной работе. Сформулировано четыре научных положения, выносимых на защиту, которые полностью доказаны

результатами экспериментальных исследований и соответствующими выводами.

Достоверность полученных результатов и выводов обусловлена использованием современных методов диагностики тонких пленок, комплексным анализом экспериментальных данных состава, структуры и свойств. По результатам диссертационной работы опубликовано большое количество статей, в том числе 38 научных публикаций в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 12 из которых относится к 1-ому квартилю. Получено 8 патентов.

Практическая значимость диссертации заключается в том, что полученные в работе результаты представляют существенный интерес для прикладного применения молекулярного наслаивания для получения различных наноструктурированных тонкопленочных многокомпонентных никельсодержащих оксидных систем. Предложенные подходы могут быть использованы в качестве основ технологии по получению твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов в планарном исполнении, а также применительно к высокоаспектным структурам.

По диссертации имеются следующие **замечания**:

1. В диссертации в разделе, посвященном получению многокомпонентного $(\text{NiO})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ оксида показано существенное ($\sim$ в 5 раз) увеличение константы роста (среднего прироста за цикл (СПЦ)) оксида алюминия в процессе, проводимом на поверхности содержащей NiO по сравнению со стандартным TMA/O* процессом на Al_2O_3 поверхности. В тоже время в диссертации для хемосорбции TMA предложена следующая реакция: $-\text{O}-\text{Ni}-\text{OH} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow -\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4$. То есть, на NiO меньше OH-групп, чем обычно приписывается поверхности оксида алюминия: $\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_2$. Поэтому требуется более детерминированное объяснение столь существенного увеличения $\text{СПЦ}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ на поверхностях, содержащих

NiO, в диссертации же просто дано перечисление различных возможных причин;

2. Безусловно к ценным сторонам диссертации следует отнести обнаруженный эффект практически полной блокировки роста NiO в том случае, когда процесс МН ведется на литийсодержащем слое, полученном в результате $C_6H_{18}LiNSi_2/O^*$ МН-процесса. В диссертации в основном называют получаемый в этом процессе слой оксидом лития (LO), хотя по данным C1s и O1s РФЭС-спектров (Рис.36), да и по данным рентгеновской дифракции (Рис.40) этот слой интерпретируется как карбонат лития Li_2CO_3 . Если Li_2CO_3 и есть получаемый слой, то и блокировка МН-роста NiO должна рассматриваться на карбонатной поверхности, а не на оксидной. Дело конечно осложняется тем, что оксид лития при выносе на атмосферу для РФЭС и других анализов может превращаться в гидроокись, а затем и в карбонат. В целом хотелось бы услышать более подробное объяснение от автора того, что же за слой образуется в $C_6H_{18}LiNSi_2/O^*$ МН-процессе до выноса выращенного слоя на атмосферу.

Однако, все перечисленные замечания не имеют принципиального значения и не умоляют достоинства работы в целом, а именно ее актуальность, научную новизну и практическую значимость.

Заключение

Диссертация Максимова М.Ю. является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему, содержит новизну, практическую ценность в рамках развития прикладного применения метода молекулярного наслаивания в различных отраслях промышленности. Диссертационная работа полностью соответствует требованиям, установленным пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г., № 842 (с изменениями) предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Максимов Максим

Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела.

Официальный оппонент:

Маркеев Андрей Михайлович

Доктор технических наук по специальности 1.4.15. Химия твердого тела
Ведущий научный сотрудник центра коллективного пользования уникальным научным оборудованием в области нанотехнологий Московского физико-технического института

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

тел. +7 (495) 408-47-44

markeev.am@mipt.ru

Подпись руки
Зав. кафедрой
Зав. кафедрой
Админист. отдела
М.А. Гусева