

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кубатаева Заура Юсуповича «Структурно-динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертационная работа Кубатаева З.Ю. посвящена комплексному исследованию транспортных свойств и изучению методами КР-спектроскопии механизма влияния наноразмерных оксидных добавок на локальную структуру ионной соли в композитах.

Актуальность темы диссертации обусловлена, возрастающим спросом на надежные и безопасные химические источники тока с высокой плотностью энергии, особенно литий-ионные аккумуляторы. Традиционные жидкие органические электролиты уступают по безопасности твердым электролитам, которые обладают преимуществами термической устойчивости и отсутствия риска утечки и возгораний. Однако существующие твердые электролиты имеют недостатки, препятствующие их массовому применению. Необходимость разработки эффективных композиционных электролитов на основе перхлоратов щелочных металлов, обеспечивающих высокие показатели проводимости и надежности, ставит данную работу в ряд приоритетных направлений современных исследований.

Основным преимуществом работы Кубатаева З.Ю. является сочетание исследований проводимости и анализа спектров КРС с другими современными инструментальными средствами, такими как рентгенодифракционный и дифференциальный калориметрический анализ. Итоги подобного комплексного подхода наглядно представлены в четырёх главах его диссертации, которые последовательно иллюстрируют как сами эксперименты, так и логические цепочки выводов, ведущих к пониманию кристаллохимических механизмов усиления проводимости в композиционных материалах.

Введение диссертации акцентирует внимание на её актуальности, постановке целей и задач, а также выделяет научную новизну и значимость результатов.

Первая глава посвящена рассмотрению современных представлений о физико-химических свойствах перхлоратов щелочных металлов и возможных механизмах ионного транспорта в композиционных системах типа «ионная соль – оксид». Здесь также подчеркиваются особенности спектров комбинационного рассеяния света (КРС), дающие представление о свойствах композиционных ионных систем.

Вторая глава подробно описывает технологию синтеза исследуемых композитов и применяемые экспериментальные методики.

Третья глава содержит результаты экспериментов по изучению спектров КРС, проводимости, рентгеновской дифракции и калориметрии в композитах $\text{MeClO}_4 - (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2)$ (где $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$). Особенное внимание уделено эффекту добавления примеси, который увеличивает ионную проводимость композитов на несколько порядков и образует аморфный слой исходной соли в окрестности примеси.

Четвертая глава посвящена аналогичным исследованиям твердых электролитов на основе бинарных эвтектических систем. Здесь показано, что добавка Al_2O_3 повышает ионную проводимость и уменьшает энергию активации, подтверждая тенденцию появления ионной компоненты в зависимости от концентрации примеси.

В заключении приводятся основные результаты работы и выводы, которые отражают цели и задачи данного диссертационного исследования.

Наиболее значимыми результатами, имеющими научную новизну, являются:

1. Впервые реализован эффективный метод получения композитов перхлорат натрия – оксид алюминия и перхлорат калия – оксид алюминия с помощью механической обработки смесей.
2. Проведены исследования спектров комбинационного рассеяния света (КРС) композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов при различных температурах и концентрациях наноразмерных добавок
3. Показано, что допирование наноразмерными оксидами существенно меняет распределение неоднородного уширения спектров КРС, создавая новую аморфную фазу, ответственную за значительное повышение ионной проводимости композитов.
4. Подтверждено влияние механической обработки на структуру и электрическую проводимость композитов на основе NaClO_4 и KClO_4 с добавками Al_2O_3 , что привело к росту проводимости на 2–3 порядка.
5. Впервые исследованы композиционные системы на основе эвтектических смесей, таких как $(\text{LiClO}_4 - \text{NaClO}_4)$ эвт. – Al_2O_3 , показавших уникальное поведение ионной проводимости.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что Кубатаевым З.Ю. получен ряд новых композиционных твердых электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью. Таким образом, диссертация направлена на создание новых поколений эффективных химических источников тока. Полученные спектры комбинационного

рассеяния света (КРС) исследованных композиционных электролитов позволяют точнее подбирать оптимальные составы твёрдых электролитов, используемых в аккумуляторах, топливных элементах и суперконденсаторах. Результаты исследования дадут возможность осознанно регулировать физико-химические свойства композиционных материалов за счёт точного подбора концентрации и типа добавок, что обеспечит повышение ключевых показателей — электропроводности, термостойкости и долговечности.

Достоверность полученных результатов подтверждается комплексным подходом к решению задач, включающим использование нескольких экспериментальных методов, применением современных методов интерпретации данных, а также согласием данных, полученных с использованием различных экспериментальных методик. Работа прошла апробацию, все научные положения, выносимые на защиту, опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus.

Замечания по диссертации:

1. В работе часто используется фраза «композит, наполненный нанокристаллическим оксидом». Так как оксиды, используемые в работе, не являются пористыми добавками, а состоят из отдельных наночастиц, то использование термина «наполненный» некорректно.

2. В композитах $\text{LiClO}_4 - \text{SiO}_2$ наблюдается добавочный тепловой эффект с низкой интенсивностью в области низких температур. Предполагается, что эффект связан с нахождением соли в порах оксида. Чем подтверждается это предположение?

3. Предполагается, что «...наполнитель в зависимости от эффективного заряда на его поверхности может способствовать некоторому «замораживанию» подвижности анионной либо катионной системы» (с. 63). Это предположение не согласуется с такими экспериментальными фактами, как уменьшение частот колебаний перхлорат-аниона (указывающее на снижение потенциального барьера для колебаний) или рост ионной проводимости (указывающее на существенное увеличение подвижности катионов). Так как поверхность оксидов экранирована ионами кислорода, то взаимодействовать с ней должны в первую очередь катионы, а не анионы. При этом результатом взаимодействия является аморфизация приконтактной области.

4. Не ясно, в чем причина фазового перехода перхлората лития при 229.4° в композите $0.5\text{LiClO}_4-0.5\text{Al}_2\text{O}_3$. Сделанное предположение о том, что этот переход связан с «динамическими процессами в аморфной фазе солевой подрешетки» не подтверждено никакими экспериментальными данными.

5. На стр. 72 сказано, что в композитах $\text{NaClO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ добавка оксида алюминия «существенно изменяет микроструктуру этого композита», однако не приведено изображений СЭМ или ПЭМ, подтверждающих это утверждение.

6. Имеется ряд неудачных выражения, например, на стр. 79 при описании возможных механизмов проводимости KClO_4 аррениусовы зависимости названы линейными зависимостями электропроводности от температуры.

Замечания, высказанные в адрес данной работы, носят рекомендательный характер и не меняют общей позитивной оценки проведенного исследования. Их учет не умаляет научной значимости и ценности полученных результатов.

Заключение

Диссертация Кубатаева З.Ю. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, содержащую новые и актуальные результаты исследований структурно-динамических и колебательных свойств композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов. В ходе работы детально изучено влияние наноразмерных добавок оксидов алюминия и кремния на физические и химические характеристики этих систем, особое внимание уделено вопросам ионного переноса и факторам, влияющим на ионную проводимость.

Полученные результаты имеют значительную практическую ценность, так как открывают перспективы для разработки новых высокоэффективных материалов, применимых в современных электрохимических устройствах, таких как литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы.

Материал изложен логично и последовательно, на высоком научном уровне. Выводы и результаты основаны на надежных экспериментальных данных и должным образом обоснованы.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Полученные результаты соответствует целям и задачам диссертационной работы и отражены в 14 публикациях соискателя в рецензируемых и включённых в перечень ВАК журналах, индексируемых информационно-аналитическими системами РИНЦ, Web of Science и Scopus.

Диссертационная работа Кубатаева Заура Юсуповича на тему «Структурно-динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов» отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям на

соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, установленным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (ред. от 16.10.2024). Кубатаев Заур Юсупович выполнил качественную научную работу и **заслуживает** присвоения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник,
заведующий лаборатории ионики твердого тела
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения
Российской Академии наук (ИХТТМ СО РАН),
доктор химических наук, доцент
630090, г. Новосибирск,
Ул. Кутателадзе, 18
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Уваров Николай Фавстович

« 20 » мая 2025 г.

Подпись Н.Ф. Уварова заверяю:

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,

Д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер

Сведения об официальном оппоненте

по диссертации Кубатаева Заура Юсуповича «Структурно-динамические свойства и спектры комбинационного рассеяния света композиционных ионных систем на основе перхлоратов щелочных металлов»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Фамилия, имя, отчество	Уваров Николай Фавстович
Гражданство	Гражданин Российской Федерации
Ученая степень	Доктор химических наук, 02.00.21 – Химия твердого тела
Ученое звание	Доцент
Основное место работы:	
Почтовый индекс, адрес, телефон, адрес электронной почты, адрес официального сайта организации	<i>сведения об организации:</i> 630090, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д.18, (383) 233-2410; secretary@solid.nsc.ru
Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук (ИХТТМ СО РАН)
Наименование подразделения	Лаборатория ионики твердого тела
Должность	Главный научный сотрудник, заведующий лабораторией
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	
1.	Mateyshina Y.G., Alekseev D.V., Uvarov N.F. Ionic transport in csno2-based nanocomposites with inclusions of surface functionalized nanodiamonds // Nanomaterials, 2021, V. 11(2), P. 414. doi.org/10.3390/nano11020414
2.	Ulikhin A.S., Uvarov N.F., Kovalenko K.A., Fedin V.P. Ionic conductivity of tetra-n-butylammonium tetrafluoroborate in the MIL-101(Cr) metal-organic framework // Microporous and Mesoporous Materials, 2022, V. 332, P. 111710. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111710.
3.	Zima T.M., Simonenko E.V., Kozlova A.V., Uvarov N.F. One-Dimensional

	Layered Structures as Precursors for the Fabrication of Nanostructured Lithium Titanate Spinel-Based Composites // Inorganic Materials, 2022, V.58(3), P. 295-301.
4.	Kozlova A., Uvarov N., Sharafutdinov M., Gerasimov E., Mateyshina Y. In situ study of solid-state synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – TiO_2 composites // Journal of Solid State Chemistry, 2022, V. 313, P. 123302. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123302
5.	Loginov A.V., Aparnev A.I., Uvarov N.F. Synthesis of $\text{SrSnO}_3/\text{SnO}_2$ Composites via Thermal Decomposition of a Precursor // Inorganic Materials, 2022, V. 58, P. 420–424. https://doi.org/10.1134/S0020168522040094
6.	Kozlova A., Uvarov N., Ulihin A. Transport and Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Li_2TiO_3 and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – TiO_2 Composites // Materials, 2022, V. 15, P. 6079. https://doi.org/10.3390/ma15176079
7.	Uvarov N., Ulihin A., Ponomareva V., Kovalenko K., Fedin V., Effect of Pore Filling on Properties of Nanocomposites LiClO_4 –MIL–101(Cr) with High Ionic Conductivity // Nanomaterials, 2022, V. 12, P. 3263. https://doi.org/10.3390/nano12193263
8.	Guseva A., Pestereva N., Uvarov N. New oxygen ion conducting composite solid electrolytes $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ – WO_3 // Solid State Ionics, 2023, V. 394, P. 116196, https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116196
9.	Aparnev A.I., Loginov A.V., Uvarov N., Ponomareva V., Bagryantseva I., Manakhov A., Al-Qasim A.S., Golovakhin V.V., Bannov A.G. Novel Highly Dispersed Additive for Proton-Conducting Composites. Appl. Sci., 2023, V. 13, P. 5038. https://doi.org/10.3390/app13085038 .
10.	Zima T., Uvarov N., Crystal growth of fluorine-doped tin oxide structures with extraordinary morphology by the hydrothermal method and their electrical conductivity // Journal of Crystal Growth, 2023, V. 616, P. 127254, https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2023.127254 .
11.	Mateyshina Y., Stebnitskii I., Shvrtsov D., Ilyina E., Ulihin A., Bukhtiyarov A., Uvarov N. Hybrid Nanocomposite Solid Electrolytes (n- C_4H_9) $_4\text{NBF}_4$ – MgO // Int. J. Mol. Sci., 2023, V. 24, P. 10949. https://doi.org/10.3390/ijms241310949
12.	Mateyshina Y., Stebnitskii I., Uvarov N. Composite solid electrolytes (n- C_4H_9) $_4\text{NBF}_4$ –nanodiamonds // Solid State Ionics, 2024, V. 404, P. 116419. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2023.116419
13.	Kyzlasova D., Ulihin A., Uvarov N. Phase behavior and electrochemical properties of lithium-doped N-methyl-N-propyl-piperidinium perchlorate // Ionics, 2024, V. 30, P. 8105–8115. https://doi.org/10.1007/s11581-024-05889-4 .
14.	Stebnitskii I., Bannykh D., Uvarov N., Mateyshina Y., Investigation of the Physico-Chemical Properties of Plastic Electrolytes in a Binary System (n- C_4H_9) $_4\text{NBF}_4$ –(n- C_4H_9) $_3\text{CH}_3\text{NBF}_4$ // The Journal of Physical Chemistry C, 2025, V. 129(6), P. 3244-3254. https:// DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c07086
15.	Ponomareva V.G., Bagryantseva I.N., Shutova E.S., Drebuschak T.N., Uvarov N.F. Structural transformations and proton conductivity of Me_4NHSO_4 and

Главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией ионики твердого тела
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения
Российской Академии наук (ИХТТМ СО РАН),
доктор химических наук, доцент
630090, г. Новосибирск,
Ул. Кутателадзе, 18
E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Уваров Николай Фавстович

« 20 » мая 2025 г.

Подпись Н.Ф. Уварова заверяю:
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН,
Д.х.н.



Т.П. Шахтшнейдер