ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Слесаренко Анны Алексеевны «Физико-химические подходы к созданию новых материалов для литий-органических источников тока»**, представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «Физическая химия»

Актуальность темы.

Высокоэффективные мобильные источники тока (электрохимические аккумуляторы) получили широкое распространение в различных областях современной техники. Объемы производства аккумуляторов неуклонно возрастает, что связано с расширением их применения.

Требования к электрохимическим аккумуляторам постоянно ужесточаются. Основными характеристиками аккумуляторов являются удельная энергия, длительность циклирования, стоимость, безопасность для природы и человека. Свойства активных материалов положительных и отрицательных электродов и электролитных систем определяют свойства электрохимических аккумуляторов. Наибольшей удельной энергией обладают литий-ионные аккумуляторы. Активные компоненты положительных электродов современных литий-ионных аккумуляторов являются дорогостоящими и токсическими соединениями. Современные литий-ионные аккумуляторы работоспособны в узком интервале рабочих температур. Ограниченный интервал рабочих температур литий-ионных аккумуляторов обусловлен относительно высокими температурами замерзания и электролитных систем, применяемых в аккумуляторах, и температурами кипения компонентов электролитных систем. Поэтому свою актуальность не теряют работы, направленные (1) на создание новых электролитных систем, сохраняющих высокую удельную электропроводность при пониженных температурах, обладающих высокой пожаро-взрывобезопасностью, (2) на создание новых электрохимически активных материалов, обладающих высокой энергоемкостью и способных обратимо интеркалировать ионы лития. В этой связи с этим диссертационная работа Слесаренко Анны Алексеевны, посвященная разработке физико-химических подходов к созданию новых материалов для литиевых источников тока с положительными электродами на основе фторуглерода и полиимида ***является актуальной и практически важной***.

Цель диссертационной работы Слесаренко А.А. – создание новых электролитных систем, обеспечивающих эффективную и стабильную работу литий-фторуглеродных элементов и литий-полиимидных аккумуляторов в широкой области рабочих температур.

Задачами исследования, сформулированными автором, были: разработка новых электролитных систем на основе $LiPF_6$ и $LiBF_4$, ряда апротонных растворителей и модифицирующей добавки 15-краун-5, способных обеспечить работу первичного источника тока Li/CF_x при низких температурах (до – 50 °С); разработка новых составов полимерных электролитов на основе ионных жидкостей имидазолиевого ряда и диакрилата полиэтиленгликоля в качестве полимерной матрицы, термостабильных до 100 °С и имеющих высокую проводимость в плоть до 10^{-2} См/см; изучение влияния состава электролитной системы на работу прототипа литий-полиимидного аккумулятора и исследование возможных механизмов деградации органического катодного материала.

Объекты исследований

Для решения поставленных в работе задач в качестве основных объектов исследований соискателем были выбраны гальванические элементы на основе электрохимической системы Li/CF_x, апротонные электролитные жидкие системы (растворы $LiPF_6$ и $LiBF_4$ в смеси апротонных растворителей, модифицирующая добавка 15-краун-5) и полимерные электролитные системы на основе ионных жидкостей имидазолиевого ряда и диакрилата полиэтиленгликоля, лабораторный прототип аккумулятора на основе электрохимической системы литий – полиимид.

Научная новизна

Наиболее значимыми научными результатами диссертационной работы А.А. Слесаренко могут быть признаны:

- Результаты исследований влияния добавки 15-краун-5 (2 об.%) в жидкий электролит на электрохимические характеристики Li/CF_x элемента при температурах -45 °С (для электролитов на основе индивидуального растворителя - гамма-бутиролактона) и -50 °С (для многокомпонентных растворителей). Продемонстрировано увеличение разрядной емкости литий-фторуглеродных элементов при введении добавки 15-краун-5 при -45 °С (для электролитов на основе индивидуального растворителя - гамма-бутиролактона) и -50 °С (для многокомпонентных растворителей).
- Результаты квантово-химического моделирования механизма действия добавки 15-краун-5 к жидким электролитам элемента Li/CF_x для низкотемпературного применения.

- Результаты исследований сетчатых полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли $LiBF_4$, ионных жидкостей имидазолиевого ряда с добавкой карбонатных растворителей. Продемонстрирована термостабильность полимерных электролитов до 120 °С. Удельная электропроводность полимерных электролитов достигает порядка 10^{-3} См/см (при 20 °С) и 10^{-2} См/см (при 100 °С).
- Результаты экспериментальных и теоретических исследований механизма деградации полиимидного катодного материала в процессе электрохимического восстановления при разряде литий-полимиимидной ячейки.

Теоретическая значимость

Результаты исследований, выполненных Слесаренко А.А., вносят вклад в развитие теории литиевых аккумуляторов с положительными электродами на основе полиимидов и могут позволить успешно решить ряд важных практических задач, таких как выбор оптимального состава электролита, увеличение удельной емкости и длительности электрохимического циклирования литий-полиимидных аккумуляторов.

Практическая значимость

Диссертационная работа А.А. Слесаренко имеет большое практическое значение для разработки низкотемпературных электролитных систем для литий-фторуглеродных гальванических элементов. Результаты исследований влияния состава электролитных систем на низкотемпературные свойства литий-фторуглеродных гальванических элементов (природы соли, состава смеси апротонных растворителей, введение модифицирующих добавок в электролитный раствор) позволит оптимизировать состав электролитных систем литий-фторуглеродных элементов для низкотемпературного применения.

Не менее важны для решения актуальных практических задач и результаты исследований электрохимических свойств лабораторных прототипов литий-полиимидных аккумуляторов с жидкими и полимерными электролитными системами. Результаты исследований влияния природы литиевой соли, модифицирующих добавок в полимерные электролитные системы (ионные жидкости, апротонные растворители) на физико-химические свойства полимерных электролитов и циклирование литий-полиимидных ячеек может позволить разработать составы электролитов, обеспечивающих длительную циклируемость литий-полиимидных аккумуляторов с положительным электродом, на основе полиимидов.

Объём и структура работы

Структура диссертационной работы А.А. Слесаренко традиционна. Диссертационная работа изложена на 153 страницах машинописного текста, иллюстрирована 58 рисунками 6 схемами и 17 таблицами, состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списков сокращений и цитируемой литературы (164 наименований).

Во введении автором обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи исследования.

Первая глава диссертационной работы Слесаренко А.А. является литературным обзором, в котором рассмотрены проблемы создания низкотемпературных литий-фторуглеродных гальванических элементов, электролитов для низкотемпературных применений и литий-органических аккумуляторов с катодом на основе сопряженных карбонильных соединений.

Большое внимание в литературном обзоре уделяется электролитным растворам литий-фторуглеродных элементов для низкотемпературного применения. Показано, что многокомпонентные электролитные системы, представляющие собой 1М растворы $LiPF_6$ или $LiBF_4$ в смесях органических карбонатов (таких как этилен карбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, метилэтилкарбонат, пропиленкарбонат и др.) обладают низкими температурами плавления и достаточно высокими величинами удельной электропроводности.

В литературном обзоре также рассматриваются электролиты на основе ионных жидкостей. Показано, что применение электролитных систем на основе ионных жидкостей позволяет повысить безопасность и увеличить температурный диапазон эксплуатации химических источников тока.

Автором систематизирована информация по органическим активным материалам положительных электродов в литиевых источниках тока. Рассмотрены достоинства и недостатки органических активных материалов положительных электродов. Показано, что одним из наиболее перспективных катодных материалов являются органические полимеры – полиимиды.

На основании анализа литературных данных автором диссертационной работы обоснованы актуальность выбранного направления исследования, выбор объектов исследований и сформулированы цели и задачи исследования.

К сожалению, в литературном обзоре встречается противоречие, например, на стр. 46 при сравнении свойств ионных жидкостей допущена неточность: «… удельная электропроводность ионных жидкостей с одинаковым катионом $[BMI]^+$ увеличивается в ряду $[N(CN)_2]^-$ > $[BF_4]^-$ > $[(CF_3SO_2)N]^-$ > … ионная жидкость с анионом $[BF_4]^-$ с большей вязкостью (91,3 мПа·с) более электропроводна, чем менее вязкая (52 мПа·с) ионная жидкость с анионом $[(CF_3SO_2)N]^-$ …»

Во второй главе описаны экспериментальные методы исследований, исходные материалы и их характеристики, методики исследований.

Характеристики используемых материалов и реагентов хорошо описаны. Но к сожалению характеристики изготовленных электродов, описаны недостаточно подробно, что затрудняет сопоставление результатов, полученных автором с результатами других исследователей.

В некоторых заголовках разделов второй главы наблюдаются несоответствия с приведенным ниже материалом. Например, название раздела 2.2 гласит «Методики приготовления электролитов и электродов». Следующая фраза (подзаголовок) – «методика сборки первичных элементов». Было бы логично вынести методику сборки ячеек в отдельный раздел. Приведенные методики сборки ячеек маскируют методики изготовления электродов и полимерных электролитов, что усложняет восприятие изложенного материала.

Непонятен состав жидких электролитных систем на основе карбонатных растворителей, поскольку в описании сборки литий-полиимидных аккумуляторов указывается время вакуумирования ячейки 99 сек до запайки корпуса ячейки. При этом объем электролита, введенного в ячейку, составляет 180 мкл (стр. 65). За время вакуумирования легко-летучие компоненты могли полностью испариться.

Не указаны поверхностная емкость электродов, их пористость, электропроводность, хотя хорошо известно, что электрохимические свойства электродов в существенной мере определяются поверхностной емкостью, пористостью, проводимостью

К сожалению, в диссертационной работе не приводится воспроизводимость результатов исследований и не все использованные методы описаны в этой главе. Так не описаны методы определения вязкости жидких электролитных систем.

Несмотря на указанные замечания следует отметить, что при выполнении диссертационной работы соискатель использовал современные методы физико-химических исследований. Все это позволяет считать полученные результаты **достоверными и надежными**.

Основные результаты диссертационной работы изложены в главах с третьей по пятую.

Третья глава посвящена электролитным системам для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособности при комнатной (20 °С) и пониженной (-50°С) температурах.

Основными методами исследований были дифференцально-сканирующая калориметрия, вольтамперометрия, гальваностатическая поляризации и методы квантовой химии.

Следует отметить, отсутствие данных по электропроводности жидких электролитных систем при комнатной и пониженной температуре. Хотя в тексте диссертации сказано, что «… при -49 °С электролит замерзает и становится непроводящим» (стр. 74).

В качестве основных объектов исследования влияния температуры на разрядную емкость элементов Li/CF_x были выбраны два состава электролита: 1M $LiBF_4$ в гаммабутиролактоне и 1M $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната/диметилкарбоната и метилэтилкарбоната (1:1:3), с добавкой и без 15-краун-5 (2% об.). Состав исследуемых электролитов полностью отличается. Поэтом анализ причин влияния фоновой соли электролитного раствора на величину разрядной емкости литий-фторуглеродного элемента затруднен. При использовании стандартного электролита 1M $LiBF_4$ в гаммабутиролактоне разрядная емкость элемента Li/CF_x составила порядка 900 мАч/г при 20 °С, а при использовании в качестве электролита 1M $LiPF_6$ в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) разрядная емкость элемента Li/CF_x составила порядка 600 мАч/г при 20 °С. Наблюдаемый эффект автор объясняет низкой устойчивостью $LiPF_6$ или большим процентным содержанием растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью (стр. 80). Известно, что $LiPF_6$ легко гидрализуется, даже в присутствии следов воды. К сожалению, в диссертационной работе не приводится характеристика используемых электролитов, в частности основные показатели: содержание кислот и воды. Возможно, что низкие разрядные характеристики элемента Li/CF_x с электролитом 1M $LiPF_6$ в смеси ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) могут быть вызваны продуктами гидролиза $LiPF_6$.

К сожалению соискатель при обсуждении разрядных кривых Li/CF_x элементов, полученных при 20 и -50 °С, не сравнивает полученные данные с опубликованными в литературе, хотя эти данные приводит в литературном обзоре.

С целью объяснения механизма положительного влияния добавки 15-краун-5 к электролитам на низкотемпературное поведение литий-фторорганических элементов автором было выполнено квантово-химическое моделирование транспорта иона лития в системе Li | электролит с добавкой краун-эфира. Предположено, что 15-краун-5 образует поверхностный слой, через который диффундируют десольватированные ионы лития.

В четвертой главе представлены результаты исследований электролитных систем на основе ионных жидкостей. В качестве объектов исследования были выбраны тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия ($EMIBF_4$), тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ($BMIBF_4$) и тетрафторборат лития ($LiBF_4$) в пропиленкарбонате или этиленкарбонате.

К сожалению, при обсуждении состава полимерных электролитов допущены неточности. Автор использует единицу размерности «моль», однако «моль» не является единицей измерения концентрации. Возможно автор имел ввиду мольное соотношение.

В качестве сетчатой полимерной матрицы автор использовал диакрилат полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ), и добавок – ионные жидкости и раствор $LiBF_4$ в карбонатных растворителях.

При описании синтеза полимерных электролитов радикальной полимеризацией не приводится глубина конверсии мономеров и каким образом очищался синтезированный полимер от инициатора (перекиси бензоила) и непрореагировавших реагентов. Так же не приводится молекулярная масса синтезированного полимера.

Авторами изучено влияние состава полимерного электролита на температурную зависимость удельной электропроводности. По своим физико-химическим свойствам выбран наиболее оптимальный состав электролита ДАк-ПЭГ/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК (1/1/6/6 моль) для дальнейших исследований.

Рабочий диапазон температур полимерных электролитов ограничивается температурой стеклования и температурой начала потери массы при нагревании. Электропроводность полимерных электролитов изменяется от 10^{-4} до 10^{-2} См/см в рабочем диапазоне температур полимерных электролитов (-50 - +100 °С).

В пятой главе суммированы результаты исследований прототипов литий-органических аккумуляторов с полиимидным положительным электродом.

В качестве объектов исследования были выбраны полиимид с повторяющимся кольцом NDI-HY – активный компонент положительного электрода. Электролитом были 1М $LiPF_6$ в ЭК/ДМК (жидкий) и ДАк-ПЭГ/$LiBF_4$/$EMIBF_4$/ЭК (1/1/6/6 моль).

К сожалению результаты гальваностатического зарядно-разрядного циклирования литий-полиимидной ячейки приведены только при комнатной температуре.

В работе изучено влияние режима циклирования литий-полиимидных ячеек на длительность и эффективность циклирования. Установлено, что с увеличением скоростей разряда и заряда от 0,1С до 2С длительность и эффективность циклирования литий-полиимидных ячеек также увеличивается. Для объяснения наблюдаемого явления автором было выполнено квантово-химическое моделирование механизма электрохимического восстановления полиимидной молекулы и окисления продуктов восстановления. Была сформулирована гипотеза механизма деградации полиимидной молекулы на низкомолекулярные фрагменты при электрохимическом восстановлении и необратимое растворение этих фрагментов в электролитных системах. Автором высказанная гипотеза была экспериментально подтверждена методами оптической электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой части спектра и электро-масс-спектроскопией.

К сожалению, в диссертационной работе не приводится значение удельной поверхностной емкости положительных электродов. Это препятствует расчету плотности поляризующего тока и сопоставления полученных результатов с опубликованными в литературе.

Вместе с тем, при прочтении работы возникли следующие вопросы и замечания.

Вопросы и замечания

1. Какова была точность и воспроизводилось результатов экспериментальных исследований?

2. При обсуждении результатов исследований практически нет сопоставления экспериментальных данных полученных автором диссертации с результатами аналогичных исследований, полученных другими исследователями.

3. В ряде случаев, рисунки в диссертации плохо читаемые так, как рисунки и подписи к ним расположены на различных страницах рукописи диссертационной работы.

4. На рисунках и при обсуждении результатов желательно приводить режимы циклирования и плотностей токов. Это позволило бы сравнивать результаты авторов с результатами других исследователей, не прибегая каким-либо пересчетам.

5. К сожалению, не приводятся данные по удельной энергии литий-фторуглеродных элементов и литий-полиимидных ячеек.

6. В диссертационной работе положительный электрод аккумулятора называется катодом, что принципиально не верно, поскольку на положительном электроде протекают как катодные процессы при разряде аккумулятора, так и анодные при заряде процессы.

Высказанные замечания не снижают общего хорошего впечатления о диссертационной работе, которая представляет собой законченное научное исследование, выполненное по актуальной тематике. Представленная к защите диссертация выполнена на высоком методическом и теоретическом уровне. Полученные экспериментальные данные достоверны, характеризуются научной новизной и имеют практическое значение.

По материалам диссертации опубликованы 25 печатных работ, в том числе 5 статей в российских журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в зарубежных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, 1 глава в коллективной монографии, 1 патент на полезное изобретение, и 17 тезисов докладов российских и международных конференций.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы и позволяет получить достаточно полное представление о содержании работы.

На основании изложенного, можно заключить, что в диссертационной работе А.А. Слесаренко получены значимые в научном и прикладном отношении результаты, на основании которых сделаны обоснованные выводы.

Таким образом, диссертационная работа А.А. Слесаренко, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований решена **научная задача**

создание новых электролитных систем, обеспечивающих эффективную и стабильную работу литий-фтроуглеродных и литий-полиимидных источников тока в широкой области рабочих температур.

Диссертация **полностью соответствует** требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением правительства Российской Федерации от 24.09.2013, № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

По актуальности, новизне и практической значимости, объему и достоверности результатов, глубине выводов, уровню решения поставленных задач диссертационная работа **Слесаренко Анна Алексеевны** «**Физико-химические подходы к созданию новых материалов для литий-органических источников тока**» в полной мере отвечает критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – Физическая химия.

Старший научный сотрудник лаборатории электрохимии
ФГБУН Уфимский институт химии Российской академии наук,
кандидат химических наук (02.00.04 – Физическая химия)

_____ Кузьмина Елена Владимировна

«20» ноября 2017

Подпись Е.В. Кузьминой заверяю:

Ученый секретарь УфИХ РАН, доктор химических наук, профессор

_____ Валеев Фарид Абдуллович

«20» ноября 2017

Контактная информация: Кузьмина Елена Владимировна,
450054, Уфа, проспект Октября, 71, УфИХ РАН
Тел. (347) 235-58-00, E-mail: kuzmina@anrb.ru