

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Воропаевой Дарьи Юрьевны на тему «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов», представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности

1.4.15 – Химия твердого тела (Химические науки)

Диссертационная работа Воропаевой Д.Ю. посвящена созданию полимерных электролитов и поиск апротонных растворителей для литиевых и пост-литиевых источников тока.

Актуальность работы определяется как фундаментальным, так и прикладным интересом к объектам исследования. Поиск новых материалов для альтернативной энергетики является одной из наиболее актуальных задач современной науки. Высокая ионная проводимость и числа переноса катионообменных мембранных материалов, пластифицированных полярными апротонными растворителями, позволяют их рассматривать в качестве перспективного электролита в литиевых и натриевых аккумуляторах. В связи с этим актуальность и практическая значимость представленной работы не вызывают сомнений.

**Полученные результаты работы отличаются несомненной новизной и актуальностью.** Бурное развитие технологии литий-ионных аккумуляторов и исследований в области перспективных металл-ионных систем, а также направлений в материаловедении и электрохимии электродных материалов для них делает работу чрезвычайно **практически значимой**. Новизна работы заключается в разработке и модификации мембранных материалов на основе различных полимерных матриц и функциональных групп, сольватированных большим набором апротонных растворителей для литиевых и пост-литиевых аккумуляторов. В результате были получены полимерные электролиты с высокой проводимостью по катионам лития и натрия, некоторые из которых обладают широким окном электрохимической стабильности. Показано, что сольватация мембран смесями растворителей, содержащих диметилацетамид, позволяет повысить ионную проводимость по сравнению с сольватацией смесями растворителей на основе органических карбонатов. В случае перфторированных катионообменных мембран Nafion повысить степень сольватации и ионную проводимость возможно путем их предварительного насыщения низкомолекулярными спиртами. Впервые были получены и охарактеризованы мембранные материалы на основе блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилена), содержащего функциональные сульфонилимидные группы. Показано, что увеличение степени делокализации отрицательного заряда на функциональной группе приводит к повышению ионной проводимости мембран.

Комплексный подход к научному исследованию и широкий набор методов, а также апробация основных идей данной работы обеспечивает обоснованность и достоверность полученных результатов. Автореферат хорошо структурирован, предложенные диссертантом выводы соответствуют целям и задачам исследования.

При прочтении автореферата возникли следующие вопросы и замечания:

1. Что означает «сольвотермальная ячейка», о которой автор указывает в экспериментальной части работы?

2. На стр.10 при обсуждении результатов автор не совсем корректно пишет: «При степени сольватации 14.7 ионная проводимость повышается еще на порядок (до  $2.7 \cdot 10^{-3}$  См/см) за счет увеличения размера пор мембраны и улучшения их связанности. После этого рост ионной проводимости замедляется (Рис.1)». Однако, по рис.1 видно, что увеличивая степень насыщения мембраны с 14,7 молей растворителя на моль катиона до 44-45 – ионная проводимость увеличивается примерно в 2,5 раза.
3. Исходя из данных рис.1 – степень сольватации мембраны составляет 44-45 молей растворителя на моль катиона. При такой степени насыщения наблюдается ли растворение мембраны, если да, то растворение полное или частичное? Если растворение не происходит и насыщение настолько большое, то насколько сильно увеличивается толщина мембраны?
4. Чем был вызван выбор заявленных в диссертации растворителей и их смесей? К сожалению, не понятно строилась ли фазовая диаграмма для смесей растворителей и какие температуры плавления/кристаллизации этих смесей?
5. Почему для тестирования натрий-ионной ячейки была выбрана смесь ЭК–ПК, если ионная проводимость Nafion–therm–Na<sup>+</sup>–ЭК–ПК одна из самых низких? И не понятен выбор только 4-х компонентного растворителя, тогда система ПК–ДМА–ТГФ проявила себя неплохо по ионной проводимости и схожа по этому значению с 4-х компонентной смесью.
6. В четвертом выводе написано, что «окно электрохимической стабильности (~5.5 В) получено для мембранных материалов, сольватированных органическими карбонатами...». Однако этот вывод можно сделать только к Nafion–therm–Li<sup>+</sup>, т.к. в автореферате об этом сказано только в исследовании литиевого аккумулятора с мембраной Nafion–therm–Li<sup>+</sup>. Для SSEBS-X наблюдаются те же 5.5В?

Имеются небольшие опечатки по тексту, которые не влияют на общую картину работы.

Высказанные замечания и вопросы не влияют на актуальность диссертационной работы, результаты и выводы.

Исследования выполнены на хорошем научном уровне с применением ряда современных методов исследования и представляют интерес для электрохимических систем. на конференциях различного уровня. По теме диссертации опубликована 21 работа, в т.ч. 9 статей в рецензируемых научных высокорейтинговых зарубежных и российских журналах; результаты исследований прошли апробацию на ведущих российских и международных конференциях.

По актуальности, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности выводов диссертационная работа Воропаевой Дарьи Юрьевны «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов» по своей актуальности, теоретической и практической значимости полученных результатов соответствует пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335) и пунктами 2.1-2.5 «Положения о порядке присуждения ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии

наук» от 11 мая 2022 г. Автор диссертации заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

Кандидат химических наук  
(02.00.04 – физическая химия)  
старший научный сотрудник  
Лаборатории супериоников



*Удостоверяю*  
*Каюмова Р.Р.*  
*Каюмов*

Каюмов Руслан Рифатович

05 декабря 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук

Почтовый адрес: 142432, г. Черноголовка, г.о. Черноголовка, Московская область, проспект Акад. Семенова, 1

Тел.: 8(49652)2-54-74, e-mail: [kayumov@icp.ac.ru](mailto:kayumov@icp.ac.ru)