

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Воропаевой Дарьи Юрьевны «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (Химические науки).

Разработка материалов для аккумуляторов с металлическим анодом на основе щелочных металлов является перспективным и активно развивающимся научным направлением. Основной проблемой, ограничивающей применение таких аккумуляторов, является образование дендритов. Одним из методов подавления дендритообразования является использование электролитов с униполярной проводимостью по катионам. В связи с этим диссертационная работа Воропаевой Д.Ю., посвященная получению и изучению свойств полимерных электролитов на основе катионообменных мембран, является **актуальным** научным исследованием. Актуальность и важность данной диссертационной работы подтверждается поддержкой грантами Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, а также участием во всероссийских и международных конференциях.

Целью диссертационной работы было получение и исследование свойств полимерных электролитов для литиевых и натриевых аккумуляторов на основе мембранных материалов типа Nafion и функционализированного полистирола, которые были пластифицированы большим набором аprotонных растворителей (органические карбонаты, амиды, сульфоксиды и эфиры), а также установление закономерностей изменения полученных свойств от состава пластификаторов, полимерных матриц и функциональных групп (в особенности ионной проводимости и степени сольватации). Для выполнения поставленной цели автором решались следующие задачи:

- Определить взаимосвязь степени сольватации и ионной проводимости; изучить влияние предварительной обработки мембран типа Nafion на свойства полученных полимерных электролитов; оценить влияние основных характеристик пластификаторов (включая вязкость, диэлектрическую проницаемость и дипольный момент) на степень сольватации и ионную проводимость полимерных электролитов;
- Разработать метод функционализации пленок блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилена) (SEBS) для получения мембранных материалов, содержащих функциональные сульфо и сульфонилимидные группы ($[R-\text{SO}_2\text{N-SO}_2-\text{X}]M^+$, где $\text{X}=\text{CCl}_3$, CF_3 , Ph , $\text{p-NO}_2\text{Ph}$, $\text{p-CF}_3\text{Ph}$); оценить влияние степени делокализации отрицательного заряда на значения ионной проводимости полученных полимерных электролитов на основе функционализированного блок-сополимера полистирола;
- Исследовать транспортные свойства полимерных электролитов на основе сульфицированного привитого сополимера полистирола и полиметилпентена;
- Определить влияние ионной формы мембранных материалов на ионную проводимость полученных на их основе полимерных электролитов;
- Определить электрохимическую стабильность и диапазон рабочих температур полученных полимерных электролитов, а также протестировать некоторые материалы в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации Воропаевой Д.Ю. результатов подтверждается системным подходом автора к изучению физико-химических характеристик и транспортных свойств полученных полимерных электролитов; сопоставлением полученных результатов с литературными данными; использованием современных методов исследования структуры и физико-химических свойств образцов (рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, элементный анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрический

анализ, импедансная спектроскопия, вольтамперометрия и др.), а также успешным испытанием полученных материалов в качестве полимерного электролита в литиевых и натриевых аккумуляторах.

Основные результаты настоящей диссертации отмечены несомненной **новизной**. Впервые получены мембранные материалы блок-сополимера на основе полистирола, содержащего функциональные сульфонилимидные группы, путем функционализации инертной пленки. Показано, что степень сольватации и ионная проводимость повышаются с увеличением степени делокализации отрицательного заряда на функциональной группе и что для обеспечения высокой ионной проводимости не требуется дополнительного внедрения в электролит солей щелочных металлов. Изучено влияние природы пластификатора на значения степени сольватации, ионную проводимость и электрохимическую стабильность полимерных электролитов на основе мембранных материалов. Исследовано влияние предварительной подготовки мембран типа Nafion на их сольватацию и значения ионной проводимости.

Значимость для науки и практики полученных Воропаевой Д.Ю. результатов заключается в углублении фундаментальных знаний в области химии твердого тела. Выполненное в диссертационной работе систематическое исследование физико-химических характеристик пластифицированных полимерных электролитов на основе мембранных материалов позволило автору выявить влияние степени сольватации, ионной формы мембраны, типа пластификатора, функциональных групп и полимерной матрицы на значения ионной проводимости и электрохимическую стабильность полученных пластифицированных мембранных материалов.

Полученные в диссертационной работе Воропаевой Д.Ю. мембранные материалы протестированы в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов. Показано, что использование полученных материалов в качестве электролита обеспечивают стабильную работу аккумуляторов и приемлемые значения

емкости. Таким образом, результаты работы отличаются высокой практической значимостью.

Оценка содержания диссертации

Диссертация Воропаевой Д.Ю. по **содержанию и структуре** полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Работа включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и список использованных источников (267 наименований). Работа изложена на 107 страницах, содержит 6 таблиц и 49 рисунков.

Во введении автором обоснована актуальность исследования, четко обозначены цели исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. В первом разделе представлен подробный литературный обзор, отражающий современное состояние исследований в данной области на основе обширного анализа как зарубежных, так и российских научных работ. Во втором разделе приведены методики получения и предварительной подготовки материалов и экспериментальные методы исследования. Третий раздел содержит результаты исследования полученных мембранных материалов Nafion, Нерем, а также мембран на основе полистирола (блок-сополимера стирола, этилена, бутилена и привитой сополимер на основе полиметилпентена и полистирола). Описаны основные характеристики (литиевая и натриевая проводимость, ионная подвижность, степень сольватации, температурная и электрохимическая стабильность) полученных пластифицированных полимерных электролитов. Анализ полученных экспериментальных данных позволил автору выявить образцы с наибольшей ионной проводимостью и стабильностью, перспективные для применения в литиевых и натриевых аккумуляторах. В заключении работы суммируются основные выводы, сделанные на основании выполненного исследования.

Диссертация Воропаевой Д.Ю. является завершенной работой, написана хорошим языком и логично выстроена, что свидетельствует о глубоком знании автора вопросов, связанных с темой исследования. Однако по материалам диссертации имеются **замечания и вопросы:**

1. В работе были получены мембранные материалы на основе одной полимерной матрицы (поли(этилен-бутилен-стирола)), содержащие различные функциональные группы. Стоило изучить более подробно их микроструктуру и пористость.
2. Исходя из литературных данных, одними из наиболее важных характеристик мембранных материалов являются смачиваемость и контактный угол, однако в диссертационной работе эти свойства не рассматриваются.
3. В работе не указана толщина полученных сольватированных полимерных электролитов.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки результатов диссертационной работы Воропаевой Д.Ю., которая вносит значимый вклад в развитие химии твердого тела.

Диссертация Воропаевой Д.Ю. является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новые результаты о физико-химических и транспортных свойствах катионаобменных мембран, сольватированных полярными аprotонными растворителями. По теме диссертации было опубликовано 9 научных статей и 12 тезисов российских и международных конференций, в которых достаточно полно отражены основные результаты диссертации. Содержание автореферата соответствует основным положениям диссертации.

Работа Воропаевой Д.Ю. отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, и соответствует паспорту специальности 1.4.15 – химия твердого тела (отрасль наук – химические) в пунктах в пунктах: 1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и

материалов; 2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов; 6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах; 7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов; 8. Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов. По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности и значимости выводов диссертационная работа Воропаевой Д.Ю. «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов» соответствует критериям, указанным в пунктах 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, Воропаева Дарья Юрьевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

Официальный оппонент,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Махонина Елена Вячеславовна



Дарья

«30» ноября 2022 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.
Тел.: 8-495-775-65-85 (до. 531), e-mail: evma@igic.ras.ru

Сведения об оппоненте

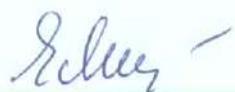
по диссертационной работе **Воропаевой Дарьи Юрьевны** на тему «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (химические науки).

Фамилия Имя Отчество оппонента	Махонина Елена Вячеславовна
Шифр и наименование специальности, по которым защищена диссертация	02.00.04. Физическая химия
Учёная степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Занимаемая должность	Старший научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	8-495-775-65-85 (до. 531)
Адрес электронной почты	evma@igic.ras.ru
Список основных публикаций оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Makhonina E., Pechen L., Medvedeva A., Politov Y., Volkov V., Eremenko I., Rumyantsev A., Koshtyal Y., Goloveshkin A. Effects of Mg doping at different positions in Li-rich Mn-based cathode material on electrochemical performance // Nanomaterials. 2022. V. 1. №1. P. 156. https://doi.org/10.3390/nano120101562. Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е., Политов Ю.А., Еременко И.Л. Эффект допирования титаном обогащенных литием катодных материалов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 502. №1. С. 66-70.

3. Печень Л.С., Махонина Е.В., Медведева А.Е., Румянцев А.М., Коштял Ю.М., Политов Ю.А., Головешкин А.С., Еременко И.Л. Влияние допантов на функциональные свойства катодных материалов с высоким содержанием лития для литий-ионных аккумуляторов. Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. №5. С. 682-694.
4. Makhonina E.V., Maslennikova L.S., Volkov V.V., Medvedeva A.E., Pervov V.S., Eremenko I.L., Rumyantsev A.M., Koshtyal Y.M., Maximov M.Y. Li-rich and Ni-rich transition metal oxides: coating and core-shell structures. Applied Surface Science. 2019. V. 474. P. 25-33.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.159>
5. Медведева А.Е., Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштял Ю.М., Первов В.С., Еременко И.Л. Синтез и электрохимические свойства катодных материалов литий-ионного аккумулятора на основе композитов $\text{LiFePO}_4\text{--LiMn}_2\text{O}_4$ и $\text{LiFePO}_4\text{--LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.18}\text{O}_2$. Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 677-689.
6. Печень Л.С., Махонина Е.В., Румянцев А.М., Коштял Ю.М., Волков В.В., Головешкин А.С., Первов В.С., Еременко И.Л. Влияние состава на электрохимические свойства катодных материалов $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\bullet(1-x)\text{-LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ для литий-ионных аккумуляторов. Известия Академии наук. Серия химическая. 2019. № 2. С. 293-300.
7. Махонина Е.В., Печень Л.С., Волков В.В., Румянцев А.М., Коштял Ю.М., Дмитриенко А.О., Политов Ю.А., Первов

Б.С., Еременко И.Л. Синтез,
микроструктура и электрохимические
свойства катодных материалов для литий-
ионных аккумуляторов на основе
слоистых оксидов, обогащенных литием.
Известия Академии наук. Серия
химическая. 2019. № 2. С. 301-312.

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
Махонина Елена Вячеславовна



«30» ноября 2022 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31.
Тел.: 8-495-775-65-85 (до. 531), e-mail: evma@igic.ras.ru

