

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).

Диссертационная работа Воропаевой Д.Ю. посвящена разработке и исследованию полимерных электролитов на основе катионообменных мембран, пластифицированных полярными аprotонными растворителями. Актуальность данной работы не вызывает сомнения, т.к. рост энергопотребления требует развития и совершенствования технологий хранения энергии. Использование катионообменных мембран в качестве электролита в аккумуляторах с литиевым или натриевым анодом является перспективным направлением , т.к. замена стандартных жидких электролитов с низкими числами переноса ионов лития на материалы, обладающие униполярной проводимостью, позволяет не только повысить числа переноса катионов но и способствует подавлению образования дендритов в процессе работы аккумулятора.

Для достижения этого катионообменные мембранны обычно пластифицируют различными веществами, которые снижают кристалличность полимера и увеличивают ионную проводимость материала. Выбор пластифицирующего модификатора определяется окном их электрохимической стабильности, диапазоном температур, в котором растворители находятся в жидким состоянии, их вязкостью и диэлектрической проницаемостью. Одними из методов повышения ионной проводимости пластифицированных полимерных электролитов являются предварительная обработка мембранных материалов низкомолекулярными полярными небольшими по размеру молекул растворителями для предварительного расширения пор и каналов и повышение делокализации отрицательного заряда на функциональной группе. В связи с этим, работа Воропаевой Дарьи Юрьевны, посвященная созданию полимер-

ных электролитов на основе катионообменных мембран, отвечает критерию актуальности.

Цель данной диссертационной работы заключалась в получении и исследовании свойств полимерных электролитов для литиевых и натриевых аккумуляторов на основе мембранных материалов типа Nafion и функционализированного полистирола, пластифицированных широким спектром аprotонных растворителей, таких как органические карбонаты, амиды, сульфоксиды и эфиры, и установлении закономерностей изменения физикохимических свойств (ионной проводимости и степени набухания) от состава и природы пластификаторов.

Для достижения поставленной цели диссидентом решались следующие задачи: определение зависимости ионной проводимости от степени набухания (сольватации), влияние предварительной обработки мембранных материалов на степень набухания мембран в аprotонных растворителях; разработка методов функционализации полимеров на основе полистирола для получения мембран, с сульфонилимидными функциональными группами, а также определение влияния делокализации отрицательного заряда на функциональной группе мембран на значения ионной проводимости; исследование транспортных свойств полимеров на основе сульфированного привитого сополимера полистирола и полиметилпентена; определение степени набухания мембран на ионную проводимость, а также оценка электрохимических характеристик полученных полимерных электролитов на основе катионообменных мембран.

Практическая значимость диссертационной работы Воропаевой Д.Ю. связана с созданием проводящих по катионам лития и натрия, гель-полимерных электролитов, которые показывают стабильную работу при длительном циклировании, что позволяет рассматривать полученные электролиты в качестве перспективных кандидатов для применения в литиевых и натриевых аккумуляторах.

Следует отметить **научную новизну** диссертационной работы. В работе впервые получены гель-полимерные электролиты на основе блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутадиена), содержащего функциональные сульфонилимидные группы, и показано, что степень сольватации и ионная проводимость повышаются с увеличением степени делокализации отрицательного заряда на функциональной группе. Также изучена зависимость ионной проводимости мембранных материалов, пластифицированных аprotонными растворителями, от степени набухания, определено влияние типа пластификатора на ионную проводимость и электрохимическую стабильность полимерных электролитов на основе катионообменных мембран. Исследовано влияние предварительной подготовки мембран типа Nafion на их сольватацию и значения ионной проводимости.

Диссертация Воропаевой Д.Ю. по содержанию соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трёх глав и списка 267 цитируемых источников литературы. Работа изложена на 107 страницах, содержит 6 таблиц и 49 рисунков.

Во введении диссертационной работы обоснована ее актуальность, обозначены основные цели работы и решаемые задачи, сформулирована научная новизна и практическая значимость, обозначены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе, посвященной литературному обзору, рассмотрено устройство литиевых и натриевых аккумуляторов, приведены примеры катодных материалов, рассмотрены методы подавления дендритообразования, проведен анализ работ, посвященных применению катионообменных материалов в аккумуляторах.

Во второй главе описаны методы получения и исследования материалов. Стоит отметить использование широкого комплекса физико-химических методов анализа, включающего рентгенофазовый анализ, ИК спектроскопию, элементный CHNS анализ, импедансную спектроскопию, термогравиметри-

ческий анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию и т.д., что свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Третья глава диссертационной работы посвящена обсуждению полученных результатов. Приведены результаты исследования мембранных материалов типа Nafion (мембрана Nafion и ее аналог Нерем), а также блок-сополимера стирола, этилена, бутилена и привитого сополимера на основе полиметилпентена и полистирола. Приведены основные характеристики полученных материалов, включая их ионную проводимость, степень набухания, электрохимические характеристики. На основании полученных результатов автор определил материалы, обладающие наибольшей ионной проводимостью, а также электрохимической стабильностью, способные эффективно работать в литиевых и натриевых аккумуляторах.

Список цитируемой литературы, содержащий 267 источников, которые позволяют дать достаточно полную картину о проблематике данной работы.

В целом работа написана логично, хорошим языком, является законченным исследованием. Однако к работе имеется ряд замечаний:

1. В литературном обзоре довольно кратко рассмотрены полимерные электролиты с униполярной проводимостью, которые являются ключевым элементом металл - ионных аккумуляторов следующего поколения. Хотелось бы видеть более подробный анализ развития этой «горячей области».
2. В экспериментальной части для определения степени прививки полистирола к полиметилпентену использовали весовой метод. Этот метод является оценочным и не позволяет количественно определить степень прививки. Следует отметить, что степень сшивки также нельзя определить, из объемной доли сшивающего агента (дивинилбензола) в общей смеси, можно только оценить.
3. В литературном обзоре автор довольно подробно обсуждает числа переноса катионов для различных полимерных электролитов, но данные по числам переноса катионов для подробно исследованных в диссертационной работе систем, к сожалению отсутствуют. Сводная таблица по всем исследованным

системам, которая бы включала значения ионной проводимости и числа переноса, несомненно, была бы украшением большой проделанной работы.

Конечно, эти замечания не снижают общей высокой оценки, сложившейся после ознакомления с рецензируемой работой. Сделанные в диссертации выводы являются обоснованными, а полученные результаты – значимыми и имеют высокую практическую значимость. По материалам диссертации было опубликовано 9 статей в рецензируемых журналах, включенных в перечень ИОНХ рецензируемых научных изданий, также материалы работы были представлены на 12 научных российских и международных конференциях. Это позволяет судить о высокой оценке работы со стороны международного научного сообщества.

Тематика работы соответствует паспорту специальности «1.4.15 – химия твердого тела (Химические науки)» 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 физико-химические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов.

Автореферат полностью соответствует основному содержанию диссертации.

По актуальности темы, достоверности экспериментальных результатов, обоснованности и значимости выводов диссертационная работа Воропаевой Дарьи Юрьевны «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,
Заведующий кафедрой колloidной
химии химического факультета
Московского Государственного
Университета им. М.В. Ломоносова,
Доктор химических наук
Сергеев Владимир Глебович



«1» декабря 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1.
Тел.: +7 (495)-939-10-31, e-mail: sergeyev@genebee.msu.ru



Сведения об оппоненте

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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Сергеев Владимир Глебович
Шифр и наименование специальности, по которым зашита диссертация	02.00.06 – Высокомолекулярные соединения (кандидатская диссертация) 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения (докторская диссертация)
Учёная степень и отрасль науки	Доктор химических наук
Полное название организации, являющейся основным местом работы	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1
Телефон	+7 (495)-939-10-31
Адрес электронной почты	sergeyev@genebee.msu.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">Zefirov V.V., Sizov V.E., Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Abramchuk S.S., Sergeyev V.G., Gallyamov M.O. Celgard-silica composite membranes with enhanced wettability and tailored pore sizes prepared by supercritical carbon dioxide assisted impregnation with silanes. <i>Journal of Supercritical Fluids</i>. 2019. Vol. 150. P. 56-64. DOI: 10.1016/j.supflu.2019.04.015Iarchuk A.R., Nikitina V.A., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G., Antipov E.V., Stevenson K.J., Abakumov A.M. Influence of Carbon Coating on Intercalation Kinetics and Transport Properties of LiFePO₄. <i>ChemElectroChem</i>. 2019. Vol. 6(19). P. 5090-5100. DOI: 10.1002/celc.201901219Kubarkov A.V., Drozhzhin O.A., Karpushkin

- E.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonic acid)–polymer composites as functional cathode binders for high power LiFePO₄ batteries. *Colloid and Polymer Science*. 2019. Vol. 297(3). P. 475-484. DOI: 10.1007/s00396-018-04468-0
4. Zakharova J.A., Novoskoltseva O.A., Pyshkina O.A., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G. Controlled modification of Nafion membrane with cationic surfactant. *Colloid and Polymer Science*. 2018. Vol. 296(5). P. 835-946. DOI: 10.1007/s00396-018-4279-x
5. Гвоздик Н.А., Зефиров В.В., Эльманович И.В., Карпушкин Е.А., Стивенсон К.Д., Сергеев В.Г., Галлямов М.О. Предобработка матриц Celgard с помощью пероксиугольной кислоты для последующего нанесения слоя полидопамина. *Коллоидный журнал*. 2019. Т. 81(1). С. 31-41. DOI: 10.1134/S1061933X1901006X
6. Karpushkin E., Kharochkina E., Klimentko M., Gallyamov M., Sergeyev V. Synthesis of carbon quantum dots in a Nafion matrix: precursor effect on the ion transport properties. *Mendeleev Communications*. 2018. Vol. 28(3). P. 251-253. DOI: 10.1016/j.mencom.2018.05.007
7. Kubarkov A.V., Asharchuk A.A., Drozhzhin O.A., Karpushkin E.A., Stevenson K.J., Antipov E.V., Sergeyev V.G. Effect of Polymer Binders with Single-Walled Carbon Nanotubes on the Electrochemical and Physicochemical Properties of the LiFePO₄ Cathode. *ACS Applied Energy Materials*. 2021. Vol 4(11). P. 12310-12318. DOI: 10.1021/acsaem.1c02135
8. Lonchakova O.V., Semenikhin O.A., Zakharkin M.V., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G., Antipov E.V. Efficient gel-polymer electrolyte for sodium-ion batteries based on poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate). *Electrochimica Acta*. 2020. Vol. 334. Art.No. 135512. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.135512
9. Lebedev O.V., Ozerin A.N., Kechevyan A.S., Shevchenko V.G., Kurkin T.S., Golubev E.K., Karpushkin E.A., Sergeyev V.G. A study of

	<p>oriented conductive composites with segregated network structure obtained via solid-state processing of UHMWPE reactor powder and carbon nanofillers. Polymer Composites. 2019. Vol. 50(S1). P. E146-E155. DOI: 10.1002/pc.24532</p> <p>10. Ветошева П.И., Бодаев В.О., Пышкина О.А., Литманович Е.А., Сергеев В.Г. Комплексы на основе полистиролсульфокислоты и полиэтиленоксида. Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2021. Т. 63(2). С. 122-133. DOI: 10.31857/S2308113921020108</p>
--	---

Заведующий кафедрой колloidной химии химического факультета
Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова,
Доктор химических наук
Сергеев Владимир Глебович



«1» декабря 2022 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», химический факультет
Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1. стр. 3.
Тел.: +7 (495)-939-10-31, e-mail: sergeyev@genebee.msu.ru

