

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, член-корреспондент РАН



А.К. Буряк

«23» ноября 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН) 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).

Актуальность темы диссертации

Переход на безуглеродную энергию стимулировал значительный интерес научного сообщества в области разработки материалов для накопителей энергии. Благодаря высокой емкости и низкому потенциалу аккумуляторы с литиевым или натриевым анодом являются одними из наиболее перспективных замен наиболее распространенных литий-ионных аккумуляторов благодаря возможности достижения высоких значений плотности энергии. Для преодоления основного недостатка, присущего данным системам, прорастания дендритов, необходима разработка новых

материалов, которые позволяют значительно повысить безопасность и стабильность аккумуляторов.

Одним из методов, позволяющих подавить дендритообразование в литиевых и натриевых аккумуляторах, является использование катионообменных мембран в качестве электролита с высокой ионной проводимостью и стабильностью. Достижение высокой ионной проводимости катионообменных мембран возможно путем варьирования типа полимерной матрицы и функциональной группы, а также путем их сольватации растворителями, обладающими высокой диэлектрической проницаемостью и низкой вязкостью.

Диссертационная работа Воропаевой Д.Ю. посвящена изучению взаимосвязи «состав – структура – свойство» полимерных электролитов на основе катионообменных мембран для их применения в литиевых и натриевых аккумуляторах. Для исследования влияния типа полимерных матриц на основные характеристики электролитов были исследованы мембранные типа Nafion и материалы на основе функционализированного полистирола. Влияние функциональной группы было показано на примере мембранных на основе функционализированного сульфонилимидными катионообменными группами полистирола. Также в работе была выявлена зависимость типа пластифицирующего растворителя на основные характеристики полученных мембранных электролитов.

Автор диссертационной работы поставил перед собой 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 ($[R-SO_2N^+SO_2-X]M^+$, где $X=CCl_3$, CF_3 , Ph , $p-NO_2Ph$, $p-CF_3Ph$); 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.

Диссертационная работа Воропаевой Д.Ю. по структуре и содержанию полностью соответствует научно-квалификационной работе на соискание ученой степени кандидата химических наук. Она состоит из введения, трёх глав и списка цитируемой литературы (267 наименований). Работа изложена на 107 страницах, содержит 6 таблиц и 49 рисунков.

В первой главе приведен обзор литературы, в котором описан принцип работы литиевых и натриевых аккумуляторов, приведены примеры используемых катодных материалов. Описаны методы, позволяющие подавить дендритообразование в аккумуляторах с металлическим анодом. Особое внимание удалено рассмотрению применения катионообменных мембран в аккумуляторах.

Во второй главе описаны используемые в ходе выполнения работы методы получения и предподготовки материалов, методы исследования их свойств, включающие широкий набор физико-химических методов анализа, таких как импедансная спектроскопия, рентгенофазовый анализ, ИК

спектроскопия, элементный CHNS анализ, циклическая вольтамперометрия и др.

В третьей главе представлены полученные результаты и их обсуждение. Автором описаны и объяснены различия свойств полученных материалов в зависимости от типа полимерной матрицы, функциональной группы и пластифицирующего растворителя. Также описаны результаты тестирования некоторых полученных материалов в литиевых и натриевых аккумуляторах.

Важность и актуальность работы Воропаевой Д.Ю. подтверждается тем, что значительная часть работы была выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда и Российского фонда фундаментальных исследований, а также тем, что представленные на всероссийских и международных конференциях результаты работы были высоко оценены научным сообществом.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертационной работе Воропаевой Д.Ю. результатов подтверждается проведением комплекса современных физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый анализ, ИК и импедансную спектроскопию, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, линейную вольтамперометрию и др., а также тщательной обработкой полученных экспериментальных данных.

Все результаты представленной диссертационной работы обладают несомненной **научной новизной**. Были впервые получены и охарактеризованы мембранные материалы на основе блок-сополимера поли(стирол-этилен-бутилена), содержащие широкий набор функциональных сульфонилимидных групп. Изучено влияние природы пластификатора на значения степени сольватации, ионной проводимости и электрохимической стабильности пластифицированных полимерных электролитов. Исследована зависимость ионной проводимости мембранных материалов от степени их сольватации.

Научная и практическая значимость диссертационной работы Воропаевой Д.Ю. заключается в методе оптимизации состава мембранных материалов и пластификаторов, а также предварительной подготовки, благодаря чему были получены полимерные электролиты с высокой ионной проводимостью и электрохимической стабильностью. Полученные полимерные электролиты показали стабильные характеристики циклирования при использовании их в качестве электролита в литиевых и натриевых аккумуляторах.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 9 статьях в научных изданиях, рецензируемых в базах данных WoS и Scopus, а также в 12 тезисах докладов российских и международных научных конференций. По результату проведенного анализа текста диссертации, публикаций и автореферата Воропаевой Д.Ю. можно констатировать, что поставленные цели и задачи были выполнены. Автореферат и публикации отражают содержание диссертационной работы. Вместе с тем к работе имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Указывается, что объем пор мембран Nafion увеличивается в ходе предварительной обработки низкомолекулярными спиртами. Желательно предоставить экспериментальные данные по относительному изменению размерных характеристик (или объема пор) высушенных мембран после обработки спиртом.
2. В работе представлена формула (10), по которой рассчитывалась степень сольватации мембран, однако непонятно какая молекулярная масса была использована для подсчета степени сольватации в случае использования смеси растворителей?
3. Не совсем корректно обозначен заголовок «2.1. Синтез», после которого идет описание предварительной подготовки мембран Nafion, а также перевода пленок Nafion и Нерем в различные ионные формы.
4. В экспериментальной части указано, что толщина пленки SEBS была 50 мкм, однако на рисунке 32 приведены микрофотографии мембран SEBS и

SSEBS-Ph, толщина которых составляет 66 и 77 мкм. Как можно объяснить это несоответствие?

Сделанные замечания не снижают оценку диссертационной работы Воропаевой Д.Ю. По актуальности поставленных задач, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Воропаевой Дарьи Юрьевны на тему «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов» соответствует паспорту специальности 1.4.15 – Химия твердого тела (Химические науки) по пунктам:

П1. Разработка и создание методов синтеза твердофазных соединений и материалов;

П2. Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов;

П6. Изучение динамики и диффузии молекул, ионов и атомов в твердофазных соединениях и материалах;

П7. Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов;

П8. 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.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы в учебной и практической деятельности в ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук», ФГБУН «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии российской академии наук», ФГБУН «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН», ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН», а также в ряде высших учебных заведений по профильному направлению подготовки.

В заключении можно сказать, что рассмотренная диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, полностью 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).

Диссертация и автореферат Воропаевой Д.Ю. «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов» были рассмотрены; отзыв заслушан и одобрен на заседании секции «Электрохимия» при Ученом совете ИФХЭ РАН 15.11.2022, протокол № 2.

Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории процессов в химических источниках
ИФХЭ РАН



Гринберг Виталий Аркадьевич

119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
e-mail: vitgreen@mail.ru
Телефон: +7 (495) 955 46 01
23 ноября 2022 г.

Сведения о ведущей организации

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
твёрдого тела (химические науки).

Полное наименование организации в соответствии с уставом	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук
Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом	ИФХЭ РАН
Ведомственная принадлежность	Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Почтовый индекс, адрес организации	119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
Телефон	+7 (495) 955 46 01
Адрес электронной почты	dir@phyche.ac.ru
Список основных публикаций работников структурного подразделения, в котором будет готовиться отзыв, по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none">1. Volkovich Y.M., Rychagov A.Y., Mikhlin A.A., Sosenkin V.E., Kabachkov E.N., Shulga Y.M., Michtchenko A. Self-discharge of a supercapacitor with electrodes based on activated carbon cloth. Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 910. P. 116198.2. Shapovalov S.S., Mayorova N.A., Modestov A.D., Shiryaev A.A., Egorov A.V., Grinberg V.A. Pt-Mo/C, Pt-Fe/C and Pt-Mo-Sn/C Nanocatalysts Derived from Cluster Compounds for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. Catalysts. Vol. 12(3). P. 255.3. Podgornova O.A., Volkovich Yu M., Sosenkin V.E., Kosova N.V. Increasing the efficiency of carbon coating on

- olivine-structured cathodes by choosing a carbon precursor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2022. Vol. 907. P. 116059.
4. Kosova N.V., Podgornova O.A., Volkovich Yu M., Sosenkin V.E. Optimization of the cathode porosity via mechanochemical synthesis with carbon black. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2021. Vol. 27(11). P. 1-9.
 5. Semikina D.O., Kirsanova M.A., Volkovich Yu M., Sosenkin V.E., Kosova N.V. Preparation of porous $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ using mechanical activation. *Journal of Solid State Chemistry*. 2021. Vol. 297. P. 1-9.
 6. Volkovich Yu M., Kononenko N.A., Mikhlin A.A., Kardash M.M., Rychagov A.Yu, Tsipliaev S.V., Shkirskaya S.A., Sosenkin V.E. Capacitive deionization of water involving mosaic membranes based on fibrous polymer matrices. *Desalination and Water Treatment*. 2020. Vol. 182. P. 77-87.
 7. Bograchev D.A., Volkovich Yu M., Sosenkin V.E., Podgornova O.A., Kosova N.V. The influence of porous structure on the electrochemical properties of $\text{LiFe}0.5\text{Mn}0.5\text{PO}_4$ cathode material prepared by mechanochemically assisted solid-state synthesis. *Energies*. 2020. Vol. 13. P. 542-555.
 8. Bograchev D.A., Gryzlov D.Yu, Sosenkin V.E., Volkovich Yu M. Modeling and experimental verification of operation of supercapacitors with

carbon electrodes in non-aqueous
electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2019.
Vol. 319. P. 552-560.

9. Polishchuk Yu V., Shembel E.M.,
Volkovich Yu M., Reisner D.,
Volkovich A.Yu. Synthesized
nanostructured FeS₂ for Li-batteries
application. *Influence of Microstructure*.
2019. Vol. 6. P. 48-55.

Ученый секретарь ИФХЭ РАН, к.х.н.

Шапагина Н.А.

