

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Заместитель директора

ИОНХ РАН,

чл.-корр. РАН, д.х.н.

К.Ю. Жижин

«24» октября 2022 г.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Диссертация «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов» выполнена в Лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН.

Воропаева Дарья Юрьевна будучи студенткой химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова приступила к работе в Лаборатории ионики функциональных материалов ИОНХ РАН с 2013 г. под научным руководством к.х.н. Новиковой С.А. С 2019 года обучалась в аспирантуре ИОНХ РАН под научным руководством акад. РАН Ярославцева А.Б. В 2021 соискатель Воропаева Д.Ю. году была зачислена на должность младшего научного сотрудника.

Диссертационная работа Воропаевой Д.Ю. носит как фундаментальный, так и прикладной характер. В процессе выполнения работы была определена взаимосвязь степени сольватации и ионной проводимости; изучить влияние предварительной обработки мембран типа Nafion на свойства полученных полимерных электролитов; оценено влияние основных характеристик пластификаторов (включая вязкость, диэлектрическую проницаемость и дипольный момент) на степень сольватации и ионную проводимость полимерных электролитов.

Был разработан 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  $X=CCl_3, CF_3, Ph, p-NO_2Ph, p-CF_3Ph, p-$

CH<sub>3</sub>Ph) и оценено влияние степени делокализации отрицательного заряда на значения ионной проводимости полученных полимерных электролитов на основе функционализированного блок-сополимера полистирола.

Были исследованы транспортные свойства полимерных электролитов на основе сульфированного привитого сополимера полистирола и полиметилпентена.

Проведена оценка влияния ионной формы мембранных материалов на ионную проводимость полученных на их основе полимерных электролитов, а также определена электрохимическая стабильность и диапазон рабочих температур полученных полимерных электролитов, которые были протестированы в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов

**Личное участие.** Диссертантом получены основные экспериментальные результаты и проведена их обработка, осуществлён синтез всех образцов, полученных на основе блок-сополимера SEBS, изучены их транспортные и физико-химические свойства, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**Достоверность полученных результатов** подтверждается комплексом современных инструментальных методов, включая ИК, импедансную спектроскопию, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, титриметрический анализ, циклическую и линейную вольтамперометрию, методы ЯМР. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых изданиях и обсуждены на научных конференциях. Высокая оценка работы соискателя научным сообществом подтверждается рядом наград за лучшие доклады среди молодых учёных на конференциях, получением соискателем стипендий Президента и Правительства РФ.

#### **Новизна и практическая значимость исследования.**

В процессе работы была исследована зависимость ионной проводимости мембранных материалов, пластифицированных апротонными растворителями, от степени их сольватации. 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. Впервые получены мембранные материалы на основе SEBS, 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.

Благодаря оптимизации состава мембранных материалов и пластификаторов, а также предварительной подготовки созданы высокопроводящие полимерные электролиты с униполярной проводимостью по катионам лития и натрия с широким окном электрохимической стабильности, способные работать в широком диапазоне температур. Полученные полимерные электролиты работоспособны в макетах литиевых и натриевых аккумуляторов. По сравнению со стандартными жидкими электролитами ячейки на основе мембран показали несколько более низкие значения емкости, однако они оказались стабильными при длительном циклировании, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для аккумуляторов со щелочным отрицательным электродом.

**Ценность научных работ** соискателя состоит в получении высокопроводящих полимерных электролитов на основе катионообменных мембран, разработке нового метода 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  $X=CCl_3, CF_3, Ph, p-NO_2Ph, p-CF_3Ph, p-CH_3Ph$ ), оценке влияния степени сольватации и типа пластификатора на ионную проводимость, окно электрохимической стабильности и диапазон рабочих температур полученных полимерных электролитов.

В работе соискателя Воропаевой Д.Ю. исследовались катионообменные мембраны, которые по составу являются полимерными

органическими материалами. Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.15–химия твёрдого тела (отрасль наук – химические), 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.

Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 9 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus. Все издания входят в перечень научных изданий, рекомендованных ВАК России для опубликования основных научных результатов диссертации, а также в перечень научных изданий, рекомендованных ИОНХ РАН для опубликования основных научных результатов диссертации, представленных для защиты в диссертационные советы ИОНХ РАН. Результаты работы представлены в виде докладов и обсуждены на всероссийских и международных конференциях, по результатам которых опубликовано 12 тезисов докладов.

#### **Список публикаций.**

##### Статьи

1. Voropaeva, D.Yu. Conductivity of Nafion-117 membranes intercalated by polar aprotic solvents / D.Yu. Voropaeva, S.A. Novikova, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev // *Ionics*, 2018. Vol. 24, № 6. P. 1685-1692.
2. Voropaeva, D.Yu. Solvation and sodium conductivity of nonaqueous polymer electrolytes based on Nafion-117 membranes and polar aprotic solvents / D.Yu. Voropaeva, S.A. Novikova, T.L. Kulova, A.B. Yaroslavtsev // *Solid State Ionics*, 2018. Vol. 324 P. 28-32.
3. Воропаева, Д.Ю. Литиевая проводимость полимеров на основе сульфированного полистирола и полиметилпентена с органическими растворителями / Д.Ю. Воропаева, Д.В. Голубенко, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // *Российские нанотехнологии*, 2018. Т. 13, № 5-6. С. 42-47

4. Kulova, T. Sodium rechargeable batteries with electrolytes based on Nafion membranes intercalated by mixtures of organic solvents / T. Kulova, A. Skundin, A. Chekannikov, S. Novikova, D. Voropaeva, A. Yaroslavtsev // *Batteries*, 2018. Vol. 4. Art. No. 61.
5. Voropaeva, D. Polymer electrolytes for LIBs based on perfluorinated sulfocationic Nepem-117 membrane and aprotic solvents. / D. Voropaeva, S. Novikova, T. Xu, A. Yaroslavtsev // *J. Phys. Chem. B*, 2019. Vol. 123, №48. P. 10217-10223.
6. Voropaeva, D. Membranes with novel highly-delocalized sulfonylimide anions for lithium-ion batteries / D. Voropaeva, D. Golubenko, A. Merkel, A. Yaroslavtsev // *J. Membr. Sci.*, 2020. Vol. 601. Art. No. 117918.
7. Воропаева, Д.Ю. Полимерные электролиты для металл-ионных аккумуляторов/ Д.Ю. Воропаева, С.А. Новикова, А.Б. Ярославцев // *Успехи химии*, 2020. Т. 89, № 10. С. 1132-1155.
8. Voropaeva, D.Yu. Recent progress in lithium-ion and lithium metal batteries / D.Yu. Voropaeva, E.Yu. Safronova, S.A. Novikova, A.B. Yaroslavtsev // *Mendeleev Commun.*, 2022. Vol. 32. P. 287-297.
9. Воропаева, Д.Ю. Полимерный электролит для литиевых аккумуляторов на основе мембраны Nafion и дитетилацетамида / Д.Ю. Воропаева, А.Б. Ярославцев // *Мембраны и мембранные технологии*, 2022. Т. 4. № 4. С. 315-319.

Тезисы докладов:

1. Воропаева Д.Ю., Новикова С.А. «Влияние предподготовки и состава апротонных растворителей на ионную проводимость мембран Nafion-117- $M^+$  ( $M^+=Li^+, Na^+$ )» // VIII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии ИОНХ РАН, Москва, Россия (10-13 апреля 2018).
2. Voropaeva D. Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. «Nafion-M ( $M=Li^+, Na^+$ ) membranes intercalated by polar aprotic solvents. Ionic conductivity» // MELPRO 2018, Прага, Чехия (13-16 мая 2018 года).
3. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. "Ion exchange membranes based on sulfonated polymers and polar aprotic solvents: solvation and ionic conductivity" // 14-ое Международное Совещание "Фундаментальные Проблемы Ионики Твёрдого Тела 2018", Черноголовка, Россия (9-13 сентября 2018 года).
4. Воропаева Д.Ю., Голубенко Д.В., Новикова С.А. «Ионообменные мембраны на основе сульфированного полистирола с модифицированной функциональной группой» // IX Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ РАН, Москва, Россия (9-12 апреля 2019).

5. Voropaeva D., Golubenko D., Ponomarev A., Yaroslavtsev A. «Plasticized polymer electrolytes based on sulfonated polystyrene: solvation and Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup> conductivity» // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2019, Сочи (20-25 мая 2019).
6. Voropaeva D.Yu., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B. « Perfluorinated sulfocationic membranes Nepem-117 in Li<sup>+</sup> form, containing polar aprotic solvents: solvation and ionic conductivity » // Fluoropolymers: research, production problems, new areas of application 2019, Киров, Россия (14-17 октября 2019).
7. Воропаева Д.Ю. "Полимерные электролиты для литий-ионных аккумуляторов на основе перфторированных катионообменных мембран Nepem и Nafion и полярных апротонных растворителей" // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии 2020, Москва.
8. Voropaeva D., Novikova S., Yaroslavtsev A. "Perfluorinated cation-exchange membranes in Li<sup>+</sup> form filled with polar aprotic solvents for LIBs" // 15<sup>th</sup> International Conference "Fundamental problems of solid state ionics", Черноголовка (30 ноября - 7 декабря 2020).
9. Воропаева Д., Голубенко Д., Манин А. "Особенности сольватации мембран на основе сульфонилимидных групп апротонными растворителями" // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия (6-9 апреля 2021).
10. Voropaeva D., Pyataeva Y., Yaroslavtsev A. «Composite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries based on Nafion membranes» // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes 2021, Сочи (20-25 сентября 2021).
11. Voropaeva D. «Membranes with sulfonylimide groups solvated by aprotic solvents as gel-polymer electrolytes for lithium-ion batteries» // 6th international school-conference of young scientists "Solid state chemistry of battery materials", Сколково (12-16 ноября 2021).
12. Voropaeva D., Yaroslavtsev A. "Nafion solvated by ethylene carbonate, dimethyl carbonate and dimethylacetamide as electrolyte for lithium metal batteries" // The 1st International Electronic Conference on Processes: Processes System Innovation, онлайн-конференция (17-31 мая 2022).

Таким образом, диссертация Воропаевой Д.Ю. является научно-квалификационной работой, в которой решены важные задачи для химии твёрдого тела – синтезированы и исследованы материалы типа Nafion, а также мембранные материалы на основе полистирола. Разработан новый метод синтеза мембран на основе сульфонилимидных функциональных

групп установлен ряд закономерностей "состав-структура-свойство" с акцентом на ионной проводимости.

Диссертация Воропаевой Д.Ю. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положение о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 и пп. 2.1-2.5 «Положение о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» от 11 мая 2022 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа «Полимерные электролиты на основе катионообменных мембран для литиевых и натриевых аккумуляторов» Воропаевой Дарьи Юрьевны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – химия твердого тела.

Заключение принято на заседании коллоквиума лаборатории Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН от 18 октября 2022 г. Присутствовало на заседании 7 человек, из них докторов химических наук – 2, кандидатов химических наук – 5.

Результаты голосования: «за» - 7 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

Протокол коллоквиума лаборатории Ионики функциональных материалов ИОНХ РАН от 18 октября 2022 г.

Зав. лаб. ионики функциональных материалов  
академик РАН, д.х.н.



Ярославцев А.Б.