

ОТЗЫВ на автореферат

Соискатель: Ушакова Елена Евгеньевна

Тема диссертации: «Исследование интерфейсов лития с полимерными электролитами»

Соискание ученой степени: кандидат химических наук

Специальность: 1.4.15 – химия твердого тела.

Низкая удельная энергия современных литий-ионных аккумуляторных батарей является ограничивающим фактором широкого распространения систем электродвижения в наземной, морской и аэрокосмической технике. Функциональные возможности ЛИА ограничены характеристиками интеркаляционных материалов положительного и отрицательного электрода, а также окном термической и химической стабильности органических жидких электролитов. Одним из способов решения указанной проблемы является разработка перспективных полимерных твердых электролитов и их применение вместе с высокоэнергоемкими электродными материалами, например, металлическим литием. При этом необходимо отметить, что в настоящее время литий-металлические аккумуляторы являются преимущественно незаряжаемыми первичными химическими источниками тока. Для обеспечения возможности заряда таких аккумуляторов необходимо обеспечить в том числе образование устойчивой пленки SEI на отрицательном литиевом электроде, которая в процессе циклического заряда и разряда аккумулятора не будет разрушаться и препятствовать осаждению и растворению лития.

Представленная работа направлена на исследование реакционной способности лития по отношению к твердым и жидким электролитам, в частности установлению возможности стабилизации интерфейсных слоев в контакте металлического лития с жидким электролитом высокой концентрации на основе соли LiTFSI и пропиленкарбоната, а также с твердым полимерным электролитом на основе соли LiTFSI и полиэтиленоксида.

Для проведения исследований, направленных на достижение поставленной цели, соискатель использовал комплекс современных физико-химических методов, часть из которых были применены в рамках собственных разработанных методик для проведения *in operando* экспериментов. Помимо экспериментальных подходов для решения задач работы было успешно применено квантово-химическое моделирование в рамках теории функционала электронной плотности.

Выносимые на защиту положения соответствуют заявленной специальности, выводы работы вытекают из результатов решения поставленных задач. Результаты работы были апробированы в 6 статьях в рецензируемых высокорейтинговых зарубежных научных журналах, а также 11 выступлениях на всероссийских и международных научных конференциях.

Автореферат состоит из традиционных разделов и достаточно подробно описывает суть работы и полученные в ходе исследований результаты. В качестве замечаний к автореферату можно выделить следующее:

1) В автореферате не приведено никакой информации о молекулярной массе используемых полиэтиленоксида и поливинилиденфторида. Принимая во внимание отсутствие этой информации крайне сложно оценить корректность выводов о влиянии добавки ПВДФ на функциональные и механические характеристики полимерных электролитов;

2) На рисунке 6а указан термин «яма кристалличности» и целая область составов помечена «Нельзя получить пленку». В первом случае при использовании специфичного термина хотелось бы иметь в тексте комментарий касательно того, что имелось в виду. В случае невозможности получения пленок хотелось бы иметь в тексте комментарий касательно того, является ли данная невозможность технологическим или физико-химическим ограничением;

3) На рисунках 6б и 6д отсутствует информация о влиянии соотношения ЭО:Li для образца без добавок ПВДФ, при этом единственный

приведенный состав ЭО:Li = 20:1 демонстрирует более высокую ионную проводимость в сравнении с аналогами с добавлением ПВДФ;

4) В автореферате не описан используемый метод измерения чисел переноса по ионам лития, а приведенные на рисунке 9 данные без указания погрешности не позволяют однозначно согласиться с отсутствием эффекта добавки ПВДФ на данную характеристику;

5) Представленные в автореферате рассуждения о характеристиках мембран ПЭО-ПВДФ-LiTFSI, в особенности о степени их кристалличности и вероятности наличия микрофазовых расслоений, подкреплены только снимками оптической поляризационной микроскопии (рисунок 10), которая хоть и способна дать ограниченную информацию о состоянии полимера, но уже давно считается недостаточной. Использование рентгеновской дифракции упомянуто для исследования структуры полимерных электролитов, однако результаты этих исследований в автореферате не отражены. Кроме того, в автореферате отсутствует информация о термической истории полимерных электролитов, а также о том, спустя какое время после изготовления производилось исследование характеристик электролитов. Данная информация является крайне критичной, так как в научной литературе описано множество примеров существенного изменения характеристик полимерных электролитов по прошествии нескольких недель после синтеза, что связано с кристаллизацией полимерной матрицы;

6) Принимая во внимание неизбежность восстановительного расщепления ПЭО при контакте с металлическим литием, хотелось бы увидеть предположения о том, как с данной проблемой можно бороться при создании литий-металлических аккумуляторов.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Автореферат отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.15 – химия твердого тела (по химическим

наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, автореферат диссертации оформлен согласно требованиям Положения о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

На мой взгляд соискатель Ушакова Елена Евгеньевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.15 – «Химия твердого тела».

Кандидат химических наук,
заведующий лабораторией пост-литий-ионных электрохимических систем
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)»

Визгалов Виктор Анатольевич

25 июня 2024 года

Контактные данные:

Тел.: +79263950729; e-mail: vizgalov.va@mipt.ru

Специальность:

02.00.21 – Химия твердого тела

Адрес места работы:

Адрес института: 141701, Московская область, г. Долгопрудный,

Институтский переулок, д.9.

Юридический адрес: 117303, г. Москва, ул. Керченская, д.1 А, корп. 1

МФТИ, Физтех, Институт электродвижения, лаборатория пост-литий-ионных
электрохимических систем

Тел.: +7 (495) 408-42-54; e-mail: info@mipt.ru

